

أسس الكيمياء العامة وغير العضوية

الدكتور / أحمد مدحت إسلام

الدكتور / مصطفى محمود عمارة



0185082

Bibliotheca Alexandrina

سلسلة الفكر العربي
لمراجع العلوم الأساسية

- ٧ -

أُسُس الكيمياء العامة وغير العضوية

الدكتور مصطفى محمود عمارة

أستاذ الكيمياء الفيزيائية

بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الدكتور أحمد مدحت إسلام

أستاذ الكيمياء المتفرغ

بكلية العلوم - جامعة الأزهر

الطبعة الأولى

١٤٢٠هـ - ٢٠٠٠م

BIBLIOTHECA ALEXANDRINA
مكتبة الاسكندرية

ملتزم الطبع والنشر

دار الفكر العربي

٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

أحمد مدحت إسلام.	٥٤٠
أح اس أسس الكيمياء العامة وغير العضوية/ أحمد مدحت إسلام، مصطفى محمود عمارة. - القاهرة: دار الفكر العربي، ٢٠٠٠.	٣٣٦
٣٣٦ ص: إيض؛ ٢٤ سم. - (سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية؛ ٧)	٣٣٦
تدمك: ١٢٤٦ - ١٠ - ٩٧٧.	٣٣٦
١- الكيمياء. ٢- الكيمياء غير العضوية. ٣- الكيمياء الفيزيائية.. أ- مصطفى محمود عمارة، مؤلف مشارك.	٣٣٦
ب- العنوان. ج- السلسلة..	٣٣٦

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقديم السلسلة

الحمد لله رب العالمين.. خلق الإنسان، علّمه البيان،

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين، سيدنا محمد النبي الأمي العربي الصادق الأمين، وعلى آله وصحبه والتابعين بإحسان إلى يوم الدين.

أما بعد،

فإن اللغة - أي لغة - هي وسيلة التواصل الفكرى بين أبناء الأمة الواحدة، وهى فى الوقت نفسه تمثل حاجة ملحة، وضرورة لا غنى عنها لكل أمة تشرع فى النهوض من كبوتها وتسعى إلى اللحاق بركب الحضارة، مؤمنة بالدور الأساسى للعلوم الأساسية والتطبيقية والتقنية فى صنع التقدم والرفق.

هذه الحقيقة التاريخية استوعبها علماء الحضارة العربية الإسلامية عندما ترجموا معارف السابقين إلى اللغة العربية، واستوعبها أيضا الغربيون عندما ترجموا علوم الحضارة العربية الإسلامية فى أوائل عصر النهضة الأوروبية الحديثة، وتعيها اليوم كل الأمم التى تدرس العلوم بلغاتها الوطنية، فى سعى حثيث نحو المشاركة الفعالة فى إنتاج المعرفة وتشيد صرح الحضارة المعاصرة.

ولقد أضحى أمر تعريب العلم والتعليم ضرورة من ضرورات النهضة العلمية والتقنية التى تنشدها أمتنا العربية الإسلامية لكى تستأنف مسيرتها الحضارية بلغة القرآن الكريم الذى حفظها قوة حية فى النفوس على الرغم من الوهن الذى أصاب أهلها، وما ذلك إلا لأن الله سبحانه وتعالى قد خصّها بصفات تميزها على غيرها، وكفلها بحفظه حين تكفل بحفظ قرآنه العظيم.

والحديث عن هذه الضرورة الحضارية لتعريب العلم والتعليم قد تجاوز الآن مرحلة الإقناع بالأدلة والبراهين المستقاة من حقائق التاريخ ومعطيات الواقع المعاش، وعليه أن ينتقل إلى مرحلة التخطيط والتنفيذ، وفق أسس وضمانات منهجية مدروسة، وعن طريق آليات ومؤسسات قادرة على إنجاز المشروع الحضارى الكبير. ذلك أن اجتياز حالة التخلف العلمى والتقنى التى تعيشها الأمة العربية والإسلامية يجب أن يصبح هدفا عزيزا تُستحث لأجله الهمم، وتستثار العزائم.

وإدار الفكر العربي - من جانبها - قد استشعرت خطورة تأخير هذا المشروع

الحضارى الكبير، فسعت جاهدة إلى تحقيق الهدف النبيل، وشرعت فى إعداد «سلسلة مراجع العلوم الأساسية» فى مجالات الكيمياء والفيزياء والرياضيات والفلك والجيولوجيا وعلوم الحياة، بحيث تخاطب قارئ العلوم فى مراحل العمر المختلفة بصورة عامة، وطلاب المرحلتين الثانوية والجامعية على وجه الخصوص، فى ضوء الأهداف الآتية:

* ربط المادة العلمية بما يدرسه الطلاب فى مناهجهم الدراسية، وعرضها على نحو يوافق التصور الإسلامى للمعرفة، ويحقق أهداف وغايات التربية الإسلامية الرشيدة.

* إثراء الثقافة العلمية لدى الطلاب والارتقاء بذوقهم العلمى مع تنمية الجانب التجريبي والتطبيقي لتعويدهم حسن الاستفادة من كل ملكات الفكر والعمل التى وهبها الله - سبحانه وتعالى - للإنسان.

* إبراز الدور الرائد الذى قام به علماء الحضارة العربية الإسلامية - قديما وحديثا - فى دفع مسيرة التقدم العلمى.

* تتبع نمو المفاهيم العلمية وصولا إلى أحدث الكشوف والمخترعات، وذلك بهدف غرس منهجية التفكير العلمى لدى الطلاب، وتوسيع مداركهم إلى أبعد من حدود الموضوعات الدراسية المقررة عليهم.

* الالتزام بما أقرته مجامع اللغة العربية من مصطلحات علمية، ويفضل أكثرها شيوعا مع ذكر المقابل الأجنبى.

وقد عهدت **إدار الفكر العربي** بالمسئولية العلمية إلى هيئة استشارية تتولى التخطيط لإصدارات هذه السلسلة، واستكتاب أهل الخبرة والاختصاص من علماء الأمة ومفكرىها، ومناقشة الأعمال المقدمة قبل صدورها.

﴿رَبَّنَا لَا تُزِغْ قُلُوبَنَا بَعْدَ إِذْ هَدَيْتَنَا وَهَبْ لَنَا مِنْ لَدُنْكَ رَحْمَةً إِنَّكَ أَنْتَ الْوَهَّابُ﴾ [آل عمران].

وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين

أحمد فؤاد باشا

الهيئة الاستشارية

- أ. د أحمد فؤاد باشا استاذ الفيزياء ووكيل كلية العلوم . جامعة القاهرة (رئيس الهيئة
وعضو المجمع العلمي المصري.
- أ. د محمد عبد الفتاح القصاص استاذ علم النبات . علوم القاهرة، وخبير البيئة عضوا
العالمى وعضو المجمع العلمي المصري.
- أ. د عبد الحافظ حلمى محمد عميد علوم عين شمس الأسبق، عضوا
وأستاذ البيولوجيا وعضو مجمع اللغة العربية.
- أ. د أحمد مدحت إسلام استاذ الكيمياء . العميد الأسبق لعلوم الأزهر. عضوا
- أ. د على على المرسى استاذ علم الحشرات . جامعة القاهرة . عضو عضوا
المجمع العلمي المصري.
- أ. د الإمام عبده قبية استاذ علم النبات . ووكيل كلية العلوم جامعة عضوا
القاهرة لثئون الدراسات العليا والبحوث.
- أ. د أحمد مختار أبو خضرة استاذ الجيولوجيا . ووكيل كلية العلوم جامعة عضوا
القاهرة لثئون التعليم والطلاب.
- أ. د محمد أمين سليمان استاذ قسم الفيزياء . علوم القاهرة. عضوا
- أ. د عبد الشافى عبادة استاذ قسم الرياضيات . علوم الأزهر. عضوا
- أ. د محمد المرسى عبد المحسن استاذ قسم الفيزياء . علوم عين شمس. عضوا
- أ. د محمد أحمد الشهاوى قسم الفلك والأرصاد الجوية . جامعة القاهرة. عضوا
- أ. د شريف أحمد خيرى استاذ قسم الفيزياء . علوم القاهرة. عضوا

مدير التحرير:

الكيميائي: أمين محمد الخضرى

المهندس: عاطف محمد الخضرى

جميع المراسلات والاتصالات على العنوان التالى:

دار الفكر العربى

سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية

٩١ شارع عباس العقاد . مدينة نصر . القاهرة

ت: ٢٧٥٢٩٨٤ . فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

بسم الله الرحمن الرحيم

تقديم

يشتمل هذا الكتاب على التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة ونظرياتها وبعض الحقائق التجريبية التي أدت إلى معرفة تركيب الذرة الداخلي، وهو يتناول بالشرح والتفصيل نظرية بوهر، ونظرية الميكانيكا الموجية، والأعداد الكمية وغيرها.

كذلك يحتوي الكتاب على شرح للتسلسل التاريخي للجدول الدوري للعناصر والعلاقة بين التركيب الإلكتروني لذرات العناصر ووضعها في الجدول الدوري، كما اشتمل الكتاب أيضًا على التركيب الجزيئي والشكل الهندسي للجزيئات، ونظرية الأوربتالات الجزيئية والأيونات المترابطة والمركبات التناسقية.

ويحتوي الكتاب أيضًا على دراسة شاملة للخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري من المجموعة السابعة إلى المجموعة الأولى مع شرح تفاعلاتها وذكز مركباتها الهامة، يضاف إلى ذلك بعض الدراسات الخاصة بالهيدروجين والأوزون والماء وفوق أكسيد الهيدروجين والغازات الخاملة.

وهذا الكتاب يعطي الطالب فكرة شاملة عن أسس الكيمياء العامة وغير العضوية، وهو يحتوي على كافة المعلومات التي تهتم الطلاب الذين يدرسون هذه المادة في المراحل الأولى من الدراسة الجامعية في مختلف الكليات المعملية، ونرجو أن يكون عونًا لهم على دراسة هذا الفرع من العلم، وأن يكون مرجعًا وافيًا لهم في هذا المجال.

والله ولي التوفيق،،

المؤلفان

محتويات الكتاب

صفحة

الباب الأول: النظرية الذرية

مقدمة

١٥

التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة ونظرياتها

١٦

الحقائق التجريبية عن خصائص الذرة وتركيبها الداخلي

١٧

تجربة رذرفورد

١٩

٣٤-٢٠ خواص مكونات الذرة الرئيسية - تعيين $\frac{e}{m}$ للإلكترون - تقدير شحنة

الإلكترون المطلقة - البروتون - النيوترون - تعريف الذرة - النظائر -

الأوزان الذرية - عدد أفوجادرو - الإشعاعات الكهرومغناطيسية - طيف

العناصر

الباب الثاني: نظرية بوهر ونظرية الميكانيكا الموجية

٥٨-٣٥

مميزات نظرية بوهر - عيوب نظرية بوهر - طريقة بوهر لحساب نصف قطر

المدارات وطاقة كل منها - الميكانيكا الموجية - الأعداد الكمية - مبدأ باولي

للاستثناء - التركيب الإلكتروني للذرات - قاعدة هوند

الباب الثالث: الجدول الدوري للعناصر

٧٦-٥٩

التسلسل التاريخي للجدول الدوري - ثمانيات نيولاندز - جدول لوثرماير -

الجدول الدوري الحديث وجدول مندليف - العلاقة بين الجدول الدوري

والتركيب الإلكتروني - دورية خواص العناصر في الجدول الدوري - نصف

قطر الذرة - نصف القطر الأيوني - طاقة التأين - الميل الإلكتروني - الخاصية

الفلزية واللافلزية - الرابطة الفلزية

الباب الرابع: الروابط التساهمية

٨٦-٧٧

طبيعة الروابط التساهمية - مركبات لويس وقاعدة الثمانيات - الحيوذ عن

قاعدة الثمانيات - خواص الروابط التساهمية - قطبية الرابطة - السالبة

الكهربائية

الباب الخامس: التركيب الجزيئي

١٠٣-٨٧

الشكل الهندسي للجزيئات - تأثير أزواج الإلكترونات غير المشاركة على

الأشكال الهندسية - الروابط المتعددة - قطبية الجزيئات - الأوربتالات الذرية

والتهجين - الأوربتالات المهجنة - التهجين في جزيئات بها روابط متعددة -
روابط سيجما وبياي.

الباب السادس: الأوربتالات الجزيئية

١١١-١٠٥ تطبيق نظرية الأوربتالات الجزيئية على عناصر الدورة الأولى والثانية

الباب السابع: الأيونات المترابطة والمركبات التناسقية

١٣٣-١١٣ الكابلات والكواشف المخيلية - العدد التناسقي - تسمية الكاتيونات المترابطة
والمترابكات المتعادلة - تسمية الأنيونات المترابطة - تسمية المركبات التناسقية
- الأشكال الهندسية للأيونات المترابطة - التركيب الإلكتروني للأيونات
المترابطة - نموذج رابطة التكافؤ أو الأوربتال الذري - نموذج المجال
البلوري.

الباب الثامن: نظريات الأحماض والقواعد

١٤٣-١٣٥ قاعدة أرهينيوس - قاعدة برونشتد - لوري - قوة أحماض وقواعد برونشتد -
قاعدة لويس - المذيبات كأنظمة حمضية أو قاعدية.

الباب التاسع: الغازات الخاملة

١٤٩-١٤٥ طرق تحضيرها - الهليوم - النيون - الأرجون - الكريبتون والزينون.

الباب العاشر: الهيدروجين

١٦٢-١٥١ تحضيره - الخواص الفيزيائية لغاز الهيدروجين - الخواص الكيميائية لغاز
الهيدروجين - الأورثو والباراهيدروجين - الهيدروجين الذري - نظائر الهيدروجين
- سلوك غاز الهيدروجين - استخدامات غاز الهيدروجين.

الباب الحادي عشر: مركبات الهيدروجين مع الأكسجين

١٧٣-١٦٣ الماء

أنواع المياه الطبيعية - مياه الأمطار - مياه البحار والمحيطات - مياه
الثلجات - مياه الأنهار والبحيرات - المياه الجوفية - تركيب الماء -
تجميع جزيئات الماء - الخواص الفيزيائية للماء - الحرارة الكامنة -
للتصعيد والحرارة الكامنة للانصهار - الصيغة الجزيئية للماء - الماء
كميزب - الخواص الكيميائية للماء - عسر الماء.

فوق أكسيد الهيدروجين

١٧٧-١٧٤ تحضيره - الخواص الفيزيائية لفوق أكسيد الهيدروجين - الخواص
الكيميائية لفوق أكسيد الهيدروجين - فوق أكسيد الهيدروجين كعامل

مؤكسد - فوق أكسيد الهيدروجين كعامل مختزل - الخاصية الحمضية -
الباب الثاني عشر: عناصر المجموعة السابعة في الجدول الدوري

١٧٩-١٨١

الهالوجينات

١٨١-١٨٤

الفلور

فلوريد الهيدروجين - حمض الهيدروفلوريك - ثاني فلوريد الأكسجين -

١٨٤-١٩٧

الكلور

تحضيره - الخواص الفيزيائية لغاز الكلور - الخواص الكيميائية لغاز
الكلور - حمض الهيدروكلوريك - أكاسيد الكلور - الأحماض الأكسجينية
للكلور

١٩٧-٢٠٢

البروم

تحضيره - الخواص الفيزيائية للبروم - الخواص الكيميائية للبروم -
أحماض البروم الأكسجينية -

٢٠٢-٢٠٨

اليود

تحضيره - الخواص الفيزيائية لليود - الخواص الكيميائية لليود - أكاسيد
اليود - الأحماض الأكسجينية لليود

٢٠٩-٢١٨

الأكسجين

طرق تحضيره - الخواص الفيزيائية لغاز الأكسجين - الخواص الكيميائية
لغاز الأكسجين - العوامل المؤكسدة - استخدامات غاز الأكسجين

٢١٩-٢٢٢

الأوزون

تحضيره - الخواص الفيزيائية للأوزون - الخواص الكيميائية للأوزون -
تفكك الأوزون - الصيغة الجزيئية للأوزون

٢٢٣-٢٤٣

الكبريت

تحضيره - الخواص الفيزيائية للكبريت - الكبريت المعيني - الكبريت
المنشوري - الكبريت الرقائق - الكبريت الصدفي - الكبريت اللدن -
الكبريت الغرواني - الخواص الكيميائية للكبريت - كبريتيد الهيدروجين -
أكاسيد الكبريت وأحماضه الأكسجينية - ثاني أكسيد الكبريت - ثالث
أكسيد الكبريت وحمض الكبريتيك - أحماض فوق الكبريتيك - حمض
الثيوكبريتيك - أحماض الثيونيك - مركبات الكبريت مع الهالوجينات

٢٤٦-٢٤٤

السليوم

الخواص الفيزيائية للسليوم - الخواص الكيميائية للسليوم - سليد
الهيدروجين - أكسيد السليوم - التفاعل مع الهالوجينات .

٢٤٧ ٢٤٦

التلوريوم

الخواص الفيزيائية للتلوريوم - الخواص الكيميائية للتلوريوم

٢٤٨

البولونيوم

الباب الرابع عشر: عناصر المجموعة الخامسة في الجدول الدوري

٢٤٩-٢٧٠

التروجين

تحضيره - الخواص الفيزيائية للتروجين - الخواص الكيميائية للتروجين
مركبات التروجين مع الهيدروجين - النشادر وطرق تحضيرها - الخواص
الفيزيائية للنشادر - الخواص الكيميائية للنشادر - الهيدرازين - حمض
الهيدرازويك - أكاسيد التروجين وأحماضه الأكسجينية - أكسيد التروز -
أكسيد التريك - فوق أكسيد التروجين - انهدريد التروز - انهدريد
التريك - حمض التريك - حمض التروز - حمض الهيبونتروز

٢٧١-٢٨٥

الفوسفور

تحضيره - الخواص الفيزيائية للفوسفور - الفوسفور الأبيض - الفوسفور
الأحمر - الفوسفور الفلزي - الخواص الكيميائية للفوسفور - الفوسفين -
ثالث أكسيد الفوسفور - ثاني أكسيد الفوسفور - خامس أكسيد الفوسفور
- حمض الهيبوفوسفوروز - حمض الفوسفوروز - أحماض الفوسفوريك
- أحماض فوق الفوسفوريك - مركبات الفوسفور مع الهالوجينات -
مركبات الفوسفور مع الكبريت والتروجين

٢٨٦-٢٩٠

الزرنينج

تحضيره - الخواص الفيزيائية للزرنينج - الخواص الكيميائية للزرنينج -
الآرسين - التفاعل مع الهالوجينات - التفاعل مع الكبريت .

٢٩١-٢٩٤

الأنتيومون

الخواص الفيزيائية للأنتيومون - الخواص الكيميائية للأنتيومون - مركباته
مع الهيدروجين - مركباته مع الهالوجينات - مركباته مع الكبريت -
استعمالات الأنتيومون

٢٩٧-٢٩٥

البزموت

الخواص الفيزيائية للبزموت - الخواص الكيميائية للبزموت - مركباته مع الأكسجين - مركباته مع الهالوجينات - مركباته مع الكبريت - استخدامات البزموت.

الباب الخامس عشر: عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري

٣٠٨-٢٩٩

الكربون

الخواص الفيزيائية للكربون - الفحم النباتي - الفحم الحجري - الجرافيت - الألماس - الخواص الكيميائية للكربون - الاتحاد بالأكسجين - الاتحاد بالهيدروجين - الاتحاد بالهالوجينات - الاتحاد بالكبريت - الاتحاد بالنتروجين

٣١٦-٣٠٩

السليكون

تحضيره - الخواص الفيزيائية للسليكون - الخواص الكيميائية للسليكون - حمض السليسيك والسليكات - البرميوتيت والزيوليت - الزجاج - البورسلين - الأسمنت - السليكونات.

الباب السادس عشر: عناصر المجموعة الثالثة الرئيسية في الجدول الدوري

٣٢٣-٣١٧

البورون

الألومنيوم والجاليوم

الأنديوم والثاليوم

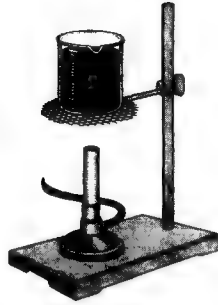
الباب السابع عشر: عناصر المجموعة الرئيسية الأولى والثانية

في الجدول الدوري

٣٣٥-٣٢٥

الخواص الفيزيائية - الخواص الكيميائية - التفاعلات مع الهيدروجين - التفاعلات مع الأكسجين
تحضير فلز الصوديوم
بعض التفاعلات الهامة لفلزات المجموعة الرئيسية الأولى والثانية - كلوريد الصوديوم - هيدروكسيد الصوديوم - كربونات الصوديوم.

الباب الأول النظرية الذرية



مقدمة

عندما نتأمل الكون المحيط بنا، ونستعرض أحدث النظريات المتعلقة ببدايته وكيفية وصوله إلى الوضع الراهن الذي نراه اليوم، نجد أن العلماء يعتقدون أن بدايته كانت مركزة فيما يشبه نقطة في منطقة، أو منطقة في شبه نقطة، وأنه حدث منذ ما يقرب من ثمانية عشر بليوناً من الأعوام ما يسمى بالانفجار الكبير "Big Bang"، وكانت درجة حرارة هذا الانفجار نحو مليون درجة حرارة مطلقة، وبذلك فإن المواد الأساسية الناتجة من الانفجار كانت تمتلك قدرًا هائلاً من الطاقة الكينماتيكية التي أدت إلى اتحاد بعضها ببعض لتكوين الكون في صورته التي نراها عليه اليوم.

ومع تمدد الكون بدأت درجة الحرارة في الانخفاض، وبدأت مكوناته في الاقتراب معاً وبدأ بعضها يتماسك ببعض الآخر بتأثير قوى متعددة، منها قوى قصيرة المدى (قوى كبيرة)، وأخرى بعيدة المدى (قوى صغيرة)، وقد تسببت القوى الأولى في اتحاد البروتونات بالنيوترونات لتكوين نوى الذرات "Nuclei"، أما القوى الثانية، وهي قوى كهرومغناطيسية، فقد أدت إلى الربط بين الإلكترونات والقوى المختلفة لتكوين الذرات "Atoms".

ولقد قدمت النظرية الذرية الحديثة الأسس التي أقيم عليها علم الكيمياء الحديث، وبذلك فإن الفهم الحقيقي للنظرية الذرية وأسلوب التفاعل بين الذرات يعد محورياً هاماً لفهم علم الكيمياء.

ونظراً لأن الذرات المفردة لا يمكن وزنها أو قياسها، ويصعب اختبارها بطرق مباشرة، فإنه يلزم استخدام براهين وأدلة غير مباشرة لإمكان تطوير النظرية الذرية الحديثة.

وعلى الرغم من استقرار مفهوم النظرية الذرية اليوم، إلا أن بعض علماء القرن التاسع عشر، مثل «ويلهلم أوستوالد» كان لا يؤمن بوجود ما يسمى بالذرات، وكان البعض الآخر يعتبر أن النظرية الذرية ما هي إلا نموذج قريب من الحقيقة، مثل «مايكل فارادي»، ومع ذلك فقد كان هناك من يعتقدون اعتقاداً جازماً في وجود الذرات، مثل العالم «بولتزمان»، والعالم «فانت هوف».

وحتى عام ١٩٠٤ حيث عقد مؤتمر كبير في مدينة سانت لويس بالولايات المتحدة، وحضره نخبة ممتازة من علماء ذلك الزمان، ظل هذا السؤال المحير قائماً، هل الذرات حقيقة واقعة، أم هي شيء أقرب إلى الخيال؟ وربما يكون من المفيد استعراض التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة منذ القرون السابقة للميلاد.

التسلسل التاريخي لمفهوم الذرة ونظرياتها:

ترجع الفكرة القائلة بأن المادة تتكون من دقائق صغيرة جداً سميت بالذرات إلى العصر اليوناني الأول، وبالتحديد في القرن الخامس قبل الميلاد؛ حيث اقترح العالمان «ليوسيباس» و«ديموقراط» أن المادة لا يمكن أن تنقسم بطريقة لا نهائية، وأن انقسامها يؤدي في نهاية الأمر إلى دقائق صغيرة لا تقبل الانقسام وأطلق عليها اسم ذرات "Atoms"، وقد اشتقت كلمة «أتوم» من اللغة الإغريقية، وهي تعني عدم الانقسام.

ولم تكن نظريات الإغريق القديمة مبنية على أي أساس علمي أو تجريبي، ولكنها كانت مجرد أفكار وافتراضات، وظل الحال على ذلك حتى منتصف القرن السابع عشر وبداية القرن الثامن عشر، حينما بدأ بعض العلماء المرموقين أمثال «روبرت بويل» (١٦٦١)، و«إسحق نيوتن» (١٧٠٤) يقرون بوجود الذرات، وفي بداية القرن التاسع عشر اقترح العالم المشهور «جون دالتون» (١٨٠٨) المفهوم الحقيقي للنظرية الذرية المعروفة، والذي نتج عنه مفهومنا اليوم لعلم الكيمياء، وتتلخص هذه النظرية في أن كل عنصر يتكون من دقائق (ذرات) متماثلة وغير قابلة للانقسام. وقد نجحت هذه النظرية في تفسير بعض نتائج التجارب وما أدت إليه من استنتاجات مثل قوانين النسب الثابتة والمتضاعفة والمتبادلة، كما أفادت إلى حد كبير في تقسيم العناصر ووضعها في الجدول الدوري، إلا أن هذه الصورة بدأت في التغير بعد أن نشأت عدة مفاهيم على درجة كبيرة من الأهمية، وهي الوزن الذري، والوزن الجزيئي، والجرام ذرة، والجرام جزيء (مول)، وأن عدد الذرات (أو الجزيئات) التي توجد في جرام ذرة (أو جرام جزيء) من المادة هو مقدار ثابت لجميع المواد ويعرف بعدد أفوجادرو (N)، ويساوي 6.023×10^{23} .

الحقائق التجريبية عن خصائص الذرة وتركيبها الداخلي:

شهدت الفترة التي تقع في نهاية القرن التاسع عشر وبداية القرن العشرين مولد تجارب عملية عديدة أدت في مجموعها إلى التركيب الدقيق للذرة، ويمكن تلخيص بعض هذه التجارب فيما يلي:

١ - اكتشف العالم «مايكل فاراداي» (١٨٣٢ - ١٨٣٣) العلاقة بين كمية الكهرباء المارة في محلول وكمية المادة المترسبة عند الأقطاب الكهربائية، وعلاقتها أيضاً بكمية تحلل هذه المواد، ويعد «فاراداي» هو أول من وضع أسس قوانين التحليل الكهربائي وبين أن كمية التيار الكهربائي المارة في موصل ما ترتبط بكمية معينة سميت بالإلكترون، وأن الوزن المكافئ لأي مادة يحمل نفس الكمية من الكهرباء، وهي الفاراداي (واحد مول من الإلكترونات). كذلك يحمل أيون أي مادة كمية من الكهرباء قدرها "nF" كولوم؛ (حيث n هي تكافؤ الأيون، و F هي وحدة الفاراداي).

وقد أدت هذه التجارب إلى اقتراح العالم جورج جونستون ستوني (١٨٧٤) أن وحدة الشحنة الكهربائية متصلة اتصالاً وثيقاً بالذرة، وأطلق عليها عام ١٨٩١ اسم الإلكترون لأول مرة.

٢ - أدت تجارب العالم «جوليوس بلاك» عام ١٨٥٩ الخاصة بالتفريغ الكهربائي خلال الغازات إلى أن الذرة تتكون من جسيمات سالبة وأخرى موجبة، كما أدت إلى اكتشاف أشعة رونتجن والمسماة أيضاً باسم أشعة إكس "X-rays"، وهي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية متعادلة كهربائياً وموجاتها قصيرة (λ : 10^{-6} - 10^{-8} سم)، وقد استخدمت هذه الأشعة في دراسة التركيب الذري والعدد الذري وإعادة ترتيب العناصر في الجدول الدوري.

٣ - اتضح من دراسة ظاهرة النشاط الإشعاعي أن الإشعاعات الصادرة من عنصر مشع مثل الراديوم، ليست متجانسة ولكنها تتكون كما يلي:

أ - جسيمات ألفا " α -Particles": وهي عبارة عن ذرات هليوم متأينة مرتين وتصل سرعتها إلى نحو ٢٠٠.٠٠٠ كيلومتر/ثانية، وقدرتها على النفاذ خلال الأجسام ضئيلة بحيث يسهل امتصاصها وحجزها إذا اعترضت مسارها صفيحة من الألومنيوم سمكها ١.٠ سم.

ب - جسيمات بيتا " β -Particles": وهي جسيمات كتلتها نحو ١: ١٨٤٥ من كتلة ذرة الهيدروجين، وتحمل شحنة سالبة، وتقرب سرعتها من سرعة الضوء، ولها قدرة عالية على اختراق الأجسام، إلا أن قدرتها على تأين الغازات أضعف من قدرة جسيمات ألفا.

ج - أشعة جاما "γ-Rays": وهي عبارة عن ذبذبات إلكترومغناطيسية وليست جسيمات مشحونة، وتنطلق بسرعة الضوء ولا تتأثر بالمجال المغناطيسي أو المجال الكهربائي، ويتوقف طول موجاتها على خصائص مصدرها.

ويوضح الجدول التالي جدول (١ - ١) خصائص هذه الإشعاعات:

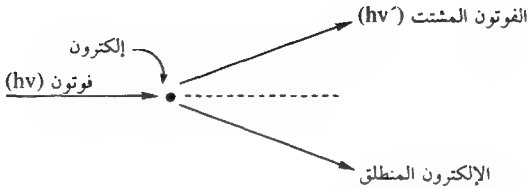
جدول (١ - ١)

النوع	التركيب	الشحنة
ألفا	جسيمات تتكون من ٢ بروتون و٢ نيوترون	+ ٢
بيتا	جسيمات (إلكترونات)	- ١
جاما	إشعاع كهرومغناطيسي قصير الموجات	صفر

٤ - ظاهرة إشعاع الجسم الأسود "Black Body Radiation": لوحظ أن الأجسام الساخنة تبعث منها بعض الإشعاعات، ووجد أن معدل انبعاث هذه الإشعاعات يزداد بزيادة درجة حرارة الجسم. وإذا كانت تعتمد فقط على درجة حرارة الجسم المصدر لها فتسمى هذه الظاهرة باسم الإشعاع الحراري، وإذا وجد أنها لا تعتمد على طبيعة الجسم نفسه، فإنها تسمى ظاهرة إشعاع الجسم الأسود. وقد وجد أن طاقة الأشعة المنبعثة من الجسم الأسود (الإشعاع المثالي) ليست منتظمة، ولكنها تمر بقيم عظمى، وأول من قام بهذه الدراسات هما العالمان "فين" "Wien" (١٨٩٦) و"رايلي" (١٩٠٠)، ثم تلاهما العالم «ماكس بلانك» عام (١٩٠٠).

٥ - ظاهرة الكهروضوئية "Photoelectric Effect": اكتشفت هذه الظاهرة عام (١٩٠٥)، فقد وجد أنه عندما يصطدم شعاع ضوئي ذو طاقة معينة بسطح فلز ما، فإن الإلكترونات تنطلق من هذا السطح عندما يكون تردد هذا الشعاع (ν) أكبر من قيمة معينة (ν_0). ولقد فسرت هذه الظاهرة على أساس أن شعاع الضوء يتم امتصاصه في صورة حزم طاقة غير متصلة ($h\nu$) أطلق عليها العالم «أينشتاين» اسم الفوتونات "Photons".

٦ - ظاهرة تشتت كومبتون "Compton Scattering": أول من سجل هذه الظاهرة هو العالم كومبتون (١٩٢٢)، فقد وجد أنه عند اصطدام فوتون بسطح ما فإنه يحدد عن مساره وتتغير طاقته من ($h\nu$) إلى ($h\nu'$)، أي يتغير تردده، على حين يتحرك الإلكترون من مكانه الوضعي الساكن الأول. وتعد هذه الظاهرة دليلاً على وجود خصائص مادية للإشعاعات الكهرومغناطيسية.



٧ - الطيف الذري "Atomic Spectrum": عند مرور الإشعاعات الصادرة من ذرة ساخنة في أنبوبة تفريغ على منشور، يلاحظ ظهور عدة خطوط طيفية عند استقبالها على ألواح فوتوغرافية، وسوف نتعرض لهذه الظاهرة بتفصيل أكثر فيما بعد.

وتدل التجارب السابقة على وجود أكثر من دليل على أن الذرة لها تركيب داخلي، وأن الفكرة القديمة القائلة بأن الذرة غير قابلة للانقسام لا يمكن أن تكون صحيحة، وإلا كيف يمكن تفسير الظواهر العملية السابقة. وقد وضحت كل هذه التجارب أن الذرة قابلة للانقسام؛ فهي تعطي أشعة سالبة عبارة عن جسيمات لها خصائص الإلكترونات، وتماثل تلك التي اكتشفت في أشعة المهبط، وقد تم الاستفادة من أشعة بيتا (جسيمات بيتا) في حساب عدد الإلكترونات التي توجد في المحيط الخارجي للذرة، كذلك تعطي الذرة جسيمات أخرى موجبة وهي جسيمات ألفا، وقد أفاد كل ذلك في دراسة التركيب العام للذرة (انظر تجربة رزفورد)، كما أفادت في إيجاد عدد الشحنات الموجبة في نواة الذرة.

تجربة رزفورد:

قام العالم الإنجليزي رزفورد "Rutherford" عام (١٩١١) بتجربة هامة استخدم فيها جسيمات ألفا لتوضيح التركيب الداخلي للذرة، وقد سلط رزفورد في هذه التجربة جسيمات ألفا على شريحة رقيقة جداً من الذهب لا يزيد سمكها على ٠.٠٠٠٤ من السنتيمتر، ولاحظ أن أغلب جسيمات ألفا اخترقت هذه الشريحة، وأن عدداً قليلاً منها قد انحرف عن مساره، وقليلاً جداً منها قد اصطدم بشيء ما في هذه الشريحة وعاد إلى منبعه.

وقد استنتج رزفورد من هذه التجربة أن هناك نواة موجودة في مركز الذرة، ويتركز فيها وزن الذرة وشحنتها الموجبة، كما استنتج أن الإلكترونات التي تشغل معظم حجم الذرة موجودة خارج النواة وتدور حولها على مسافات بعيدة منها، ولذلك مرت أغلب جسيمات ألفا فيها دون انحراف.

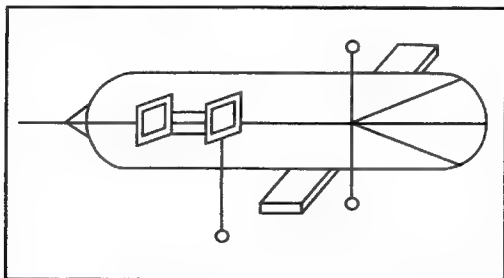
وبما أن الذرات متعادلة كهربائياً، فإن أي ذرة لا بد أن يكون بها عدد مماثل من الإلكترونات يساوي عدد ما بها من بروتونات موجبة. ولكي يفسر رذرفورد الكتلة الكلية للذرة، فقد اقترح وجود جسيمات متعادلة في نواة الذرة، ولكن يصعب تمييزها ودراسة خواصها بسبب عدم حملها لشحنات كهربائية، وقد تمكن العالم الإنجليزي «جيمس شادويك» "James Chadwick" عام (١٩٣٢) من التعرف على هذه الجسيمات المتعادلة وأطلق عليها اسم النيوترونات "Neutrons".

خواص مكونات الذرة الرئيسية:

المكونات الأساسية للذرة هي الإلكترونات، والبروتونات، والنيوترونات، وفيما يلي خواص هذه المكونات:

✓ تعيين النسبة $\frac{e}{m}$ للإلكترون:

تمكن العالم طومسون (١٨٩٧) من تعيين القيمة العددية لنسبة شحنة الإلكترون (e) إلى كتلته (m) باستخدام انحراف مسار شعاع أشعة المهبط في أنبوبة تفريغ كهربائي محاطة بمجالين أحدهما مجال مغنطيسي والآخر مجال كهربائي، ومتعامدين أحدهما على الآخر كما في شكل (١-١) التالي:



شكل (١-١)

تجربة طومسون لتعيين $\frac{e}{m}$ للإلكترون

انحراف مسار أشعة المهبط: (a) في وجود المجال المغنطيسي

(b) في وجود المجالين الكهربائي والمغنطيسي

(C) في وجود المجال الكهربائي.

إذا كانت شحنة الإلكترون (e)، وكتلته (m)، وسرعته (v)، وتحرك شعاع إلكتروني بين مجال مغناطيسي شدته (H)، ومتعامد عليه، فإنه ينحرف عن مساره ويصبح في مسار دائرة نصف قطرها (r) بتأثير هذا المجال المغناطيسي. والقوة المؤثرة على الإلكترون قيمتها (Hev)، وهي تعادل تمامًا القوة الطاردة المركزية على الإلكترون والتي تقدر بحاصل ضرب كتلة الإلكترون (m) في عجلته ($\frac{v^2}{r}$) وينتج بذلك أن:

$$Hev = \frac{mv^2}{r} \text{ ----- (١)}$$

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{Hr} \text{ ----- (٢) أو}$$

ولتعيين قيمة $\frac{e}{m}$ فإننا نستخدم المجال الكهربائي المتعامد على المجال المغناطيسي بحيث نعيد الإلكترون من مساره الدائري نتيجة استخدام المجال المغناطيسي إلى المسار المستقيم، وعندئذ تساوى قوى المجالين وتصبح:

$$Ee = Hev \text{ ----- (٣)}$$

حيث E هي شدة المجال الكهربائي المستخدم في التجربة. وينتج من المعادلة (٣) أن:

$$V = \frac{E}{H} \text{ ----- (٤)}$$

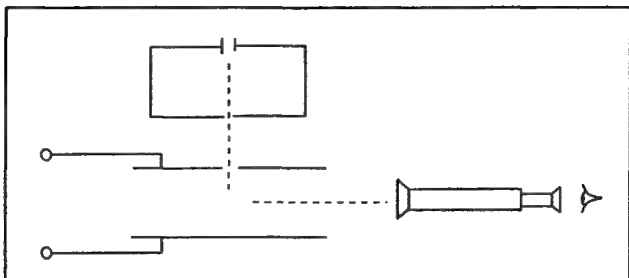
وبالتعويض في (٢) من المعادلة (٤) نجد أن:

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r} \text{ ----- (٥)}$$

وبذلك يمكن الحصول على قيمة $\frac{e}{m}$ عملياً حيث إنه من الممكن قياس كل من (E)، (H)، (r)، وقد وجد أن هذه القيمة ثابتة دائماً مهما كان نوع الغاز المستخدم في التجربة وتساوي 1.759×10^{-11} كولوم لكل جرام.

تقدير شحنة الإلكترون المطلقة //

تمكن «ميليكان» عام ١٩٠٩ من تقدير الشحنة الحقيقية على الإلكترون بواسطة تجربة «قطرة الزيت»، ويتكون الجهاز المستخدم في هذه التجربة من صفيحتين معدنيتين (A)، (B) ويمكن شحنهما ببطارية لها جهد كهربائي عالٍ (شكل ١ - ٢).



(شكل ٢ - ١)

تجربة قطرة الزيت لميليكان لتعيين شحنة الإلكترون

ويستخدم جهاز رش (D) يخرج منه رذاذ دقيق جداً من الزيت وتمر منه قطرة صغيرة من خلال الفتحة (E) إلى الفراغ الواقع بين الصفيحتين، وتتم مراقبة حركة هذه القطرة بواسطة منظار لحساب الزمن اللازم لسقوط القطرة أو القطرات بين القطبين بتأثير الجاذبية الأرضية ولزوجة الهواء الموجود داخل الجهاز.

وعند إمرار حزمة من الأشعة السينية في داخل الجهاز؛ فإنها تصطدم بالذرات المكونة للهواء وتحولها إلى أيونات موجبة وإلى إلكترونات سالبة، وعند مرور القطرة خلال هذا الوسط؛ فإنها سوف تكتسب إما شحنة موجبة عند اصطدامها بأيون موجب، وإما شحنة سالبة عند اصطدامها بالإلكترون، وعند توصيل التيار الكهربائي ذي الجهد العالي إلى أسفل الصفيحتين؛ فإن القطرة المشحونة سوف تتحرك إما إلى أعلى وإما إلى أسفل حسب شحنتها ونوع المجال الكهربائي بين الصفيحتين (A)، (B)، وبذلك يمكن قياس الزمن اللازم لتحرك القطرة إلى أعلى في اتجاه مضاد لتأثير الجاذبية الأرضية.

وإذا كانت سرعة سقوط القطرات بتأثير الجاذبية الأرضية في غياب المجال الكهربائي هي U_1 ؛ فإن $U_1 = km'g$.

حيث (m') هي كتلة القطرة، و (g) هي عجلة الجاذبية الأرضية، و (k) مقدار ثابت يتوقف على لزوجة الهواء وعلى حجم القطرة.

وإذا شحنت الصفيحة العليا (A) بشحنة مخالفة للشحنة الموجودة على قطرة الزيت بحيث تكون قوة التجاذب الكهربائي أقوى من القوة الناشئة عن الجاذبية الأرضية؛ فإن القطرة سوف تتحرك بسرعة U_2 إلى أعلى. ويمكن حساب هذه السرعة من المعادلة التالية:

$$U_2 = k(Xe - m'g)$$

حيث (X) هي شدة المجال الكهربائي، (e) هي الشحنة الموجودة على القطرة. وبقسمة U_1 على U_2 ينتج الآتي:

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{m'g}{He - m'g}$$

وبذلك يمكن حساب قيمة (e) وقد وجد أنها تساوي 1.6×10^{-19} كولوم. وباستخدام هذه القيمة (e) وقيمة $\left(\frac{e}{m}\right)$ يمكن حساب كتلة الإلكترون كما يلي:

$$\frac{1.6 \times 10^{-19} \text{ كولوم}}{m} = \frac{1.759 \times 10^{-18} \text{ كولوم/جم}}{m} = \frac{e}{m}$$

$$m = 9.11 \times 10^{-28} \text{ جم وهي كتلة الإلكترون.}$$

البروتون

إذا أزيل إلكترون أو أكثر من الذرة المتعادلة أو من جزيء ما؛ فإنه يتبقى جزء يحمل شحنة موجبة وتساوي هذه الشحنة مجموع عدد الإلكترونات التي أزيلت من الذرة، ومثال ذلك أنه إذا أزيل إلكترون واحد من ذرة النيون (Ne)؛ فإنه يتبقى أيون النيون (Ne^+)، وإذا أزيل منها إلكترونين؛ فإنه يتبقى أيون النيون (Ne^{++}).

ولقد تمكن العالم «يوجين جولد شتاين» "Eugen Goldstein" عام (١٨٨٦) أن يحصل على أشعة أسماها الأشعة الموجبة (Positive Rays) ثم تمكن العالم «فين» (١٨٩٨)، والعالم «طومسون» (١٩٠٦) من إيجاد قيمة $\left(\frac{e}{m}\right)$ لهذه الأيونات الموجبة بنفس الطريقة التي استخدمت للحصول على قيمة $\left(\frac{e}{m}\right)$ للإلكترون في حالة أشعة المهبط.

وقد وجد أن $\left(\frac{e}{m}\right)$ للأيون الموجب للهيدروجين والذي أطلق عليه اسم البروتون، تساوي $1.0 \times 10^{-9} \times 9.0791$ كولوم/جم، وبما أن شحنة البروتون الواحد تساوي نفس شحنة الإلكترون - وإن كانت تختلف عنها في الإشارة - فإن شحنة البروتون هي 1.6×10^{-19} كولوم، وبذلك تصبح كتلة البروتون 1.6726×10^{-24} جم.

النيوترون

بما أن الذرة متعادلة كهربائياً؛ فإن هذا يستلزم احتواءها على نفس العدد من الإلكترونات والبروتونات، وبما أن وزن الذرة يتركز في نواتها وما بها من بروتونات؛ فإن زيادة الوزن الذري عن عدد البروتونات في بعض الحالات أدى إلى افتراض العالم «رزفورد» عام (١٩٢٠) وجود بعض الجسيمات في نواة الذرة لا تحمل أي نوع من الشحنات، ونظراً لأن هذه الجسيمات لا تحمل شحنات؛ فإنه يصعب تمييز خصائصها، وفي عام (١٩٣٢) نشر العالم «جيمس شادويك» بحثاً وضع فيه وجود ما يسمى بالنيوترون، ووجد أن كتلته تساوي 1.6749×10^{-24} ، وهي أكبر قليلاً من كتلة البروتون.

ويوضح الجدول التالي المكونات الأساسية للذرات:

الشحنة	الكتلة بالجرام	الجسيم
١-	9.1096×10^{-28}	الإلكترون
١+	1.6726×10^{-24}	البروتون
صفر	1.6749×10^{-24}	النيوترون

تعريف الذرة

تعرف أي ذرة بواسطة عددين، الأول منهما هو العدد الذري "Atomic Number"، ويرمز له بالرمز (Z)، وهو يمثل عدد الشحنات الموجبة في النواة، أي يمثل عدد ما بها من بروتونات، كما يمثل عدد ما بها من إلكترونات حيث إن الذرة متعادلة كهربائياً.

والعدد الثاني هو الوزن الذري "Mass Number" ويرمز له بالرمز (A) وهو يمثل العدد الكلي للبروتونات والنيوترونات في نواة الذرة.

ويمكن حساب عدد النيوترونات في نواة الذرة إذا علمنا كل من العدد الذري والوزن الذري لهذه الذرة، وذلك من المعادلة التالية:

$$n = A - Z \text{ عدد النيوترونات}$$

أي أن عدد النيوترونات = الوزن الذري - العدد الذري.

وقد تم الاتفاق دوليًا على أن يعطى كل عنصر من العناصر رمزًا مميزًا له يتكون إما من حرف أو حرفين معًا، وبذلك فإن ذرة كل عنصر توصف بهذا الرمز الكيميائي مبيتا عليه كل من الوزن الذري، والعدد الذري لهذا العنصر، ويوضع الوزن الذري للعنصر في الجهة اليسرى العليا من الرمز الكيميائي، على حين يوضع العدد الذري في الجهة اليسرى السفلى من الرمز الكيميائي كما يلي:



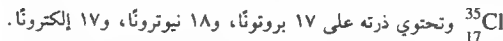
وهذا يعني أن ذرة الكلور وزنها الذري ٣٥، وعددها الذري ١٧، أي أن بها ١٨ نيوترون و١٧ بروتونًا، وكذلك ١٧ إلكترونًا، كذلك ذرة الصوديوم بها ١٢ نيوترونًا، ١١ بروتونًا و١١ إلكترونًا.

"Isotopes" النظائر

نتيجة لدراسة النشاط الإشعاعي تحقق العالم «سودي» "Soddy" من وجود بعض العناصر التي تتشابه في كل خواصها فيما عدا كتلتها وخواصها الإشعاعية، وبالرغم من اختلاف مثل هذه العناصر في وزنها الذري إلا أن لها نفس العدد الذري، وبذلك تشغل نفس المكان في الجدول الدوري للعناصر.

وقد كان الرصاص هو أول عنصر غير مشع اكتشفت له بعض النظائر، والرصاص هو آخر نواتج انحلال العناصر المشعة، وقد وجد أن الوزن الذري لعينة الرصاص الناتجة من انحلال الراديوم هو ٢٠٦، في حين أن الرصاص الناتج من انحلال الثوريوم وزنه الذري ٢٠٨، بينما الرصاص العادي وزنه الذري ٢٠٧،٢، وبذلك اعتبر الرصاص المعتاد على أنه خليط من النظيرين ٢٠٦، ٢٠٨.

وهناك طرق عديدة للكشف عن النظائر وأيضًا لفصلها بعضها عن بعض، ولا يتسع المقام هنا لذكرها. وبصفة عامة تشترك نظائر العنصر الواحد في خواصها الكيميائية، ولكنها تختلف في خواصها الفيزيائية وفي تركيبها الذري. ومن أمثلة هذه النظائر الكلور فله نظيران هما:



الأوزان الذرية

تؤخذ وحدة الكتلة الذرية (U) على أنها تساوي $1/12$ من كتلة ذرة الكربون $^{12}_6\text{C}$ وهي الوحدة التي تحسب على أساسها الأوزان الذرية لجميع العناصر الأخرى، ولقد استخدمت مقاييس أخرى في الماضي، أي قبل عام (١٩٦١)، ونسبت هذه الوحدة إلى ذرة الأكسجين $^{16}_8\text{O}$ ، أي أن الوحدة (U) كانت تساوي $1/16$ من وزن ذرة الأكسجين. وباختيار ذرة الكربون كمقياس لوحدة الكتلة الذرية تصبح كتلة البروتون مساوية 1.007277U ، وكتلة النيوترون 1.008665U ، وكتلة الإلكترون 0.0005486U .

ولا يمكن حساب الكتلة الحقيقية لأي ذرة من الذرات من قيم مكوناتها الأساسية، حيث إنه باستثناء ذرة الهيدروجين ^1_1H فإن حاصل جمع أوزان مكونات أي نواة في أي ذرة من الذرات يكون دائماً أكبر بقليل من الوزن الحقيقي لهذه النواة، وقد بين «أينشتاين» أن كلا من الكتلة والطاقة بينهما علاقة توضحها المعادلة التالية:

$$E = mc^2$$

حيث (E) هي الطاقة معبراً عنها بالجول، و(m) هي الكتلة معبراً عنها بالكيلو جرام، و(C) هي سرعة الضوء وتساوي 3×10^{10} متر/ثانية، ويعني هذا أن جزءاً من أوزان مكونات الذرة سوف يستخدم في الربط بينها في نواة الذرة ويعرف باسم «طاقة الترابط» "Binding Energy".

وأغلب العناصر موجودة في الطبيعة على هيئة مخاليط من نظائر مختلفة ذات تركيب ثابت، ومثال ذلك أن الكلور يتكون من 75.03% من ذرات النظير $^{35}_{17}\text{Cl}$ وكتلته 34.97U ، ونحو 24.47% من ذرات النظير $^{37}_{17}\text{Cl}$ وكتلته 36.95U ، وبذلك فإن عينة غاز الكلور المحضرة من مصدر طبيعي تحتوي على هذه النسب من هذين النظيرين، ويمكن حساب الوزن الذري للكلور الطبيعي كما يلي:

$$\text{الوزن الذري للكلور} = (0.7503 \times 34.97) + (0.2447 \times 36.95)$$

$$= 26.41 + 9.04$$

$$= 35.45 \text{ وحدة وزنية ذرية}$$

والوزن الذري المعترف به للكلور حالياً هو 35.453 .

تطبيقات^٨

مثال: احسب الوزن الذري لعنصر المغنسيوم إذا علمت بأنه يحتوي على 78.70

ممن النظير ^{24}Mg وكتلته ٢٣,٩٩، ونحو ١٣,١٠٪ من النظير ^{25}Mg وكتلته ٢٤,٩٩، ونسبة ١٧,١١٪ من النظير الثالث ^{26}Mg وكتلته ٢٥,٩٨.

الحل: الوزن الذري للمغنسيوم =

$$(0,1117 \times 25,98) + (0,1013 \times 24,99) + (0,7870 \times 23,99)$$

$$2,90 + 2,53 + 18,88 =$$

$$24,31 =$$

مثال: يوجد الكربون في الطبيعة على صورة نظيرين هما ^{12}C ، ^{13}C والوزن الذري للأول هو ١٢، والوزن الذري للثاني هو ١٣,٠٠٣. فإذا كان الوزن الذري للكربون الطبيعي هو ١٢,٠١١ وحدة وزنية ذرية؛ احسب النسبة المئوية لوجود كل من النظيرين في الكربون الطبيعي.

الحل: إذا كانت نسبة وجود النظير الأول = س؛ فإن نسبة وجود النظير الثاني = ١ - س.

$$\therefore \text{الوزن الذري للكربون} = (12,00)(\text{س}) + (13,003)(1-\text{س}).$$

$$\therefore 12,011 = 12,00 \text{ س} + 13,003 - 13,003 \text{ س}.$$

$$12,011 - 12,00 \text{ س} = 13,003 - 13,003 \text{ س}.$$

$$\therefore -0,992 = -0,003 \text{ س}.$$

$$\therefore \text{س} = 0,989 =$$

∴ نسبة وجود النظير الأول ^{12}C هي ٩٨,٩٪.

ونسبة وجود النظير الثاني ^{13}C هي ١٠٠ - ٩٨,٩ = ١,١٪.

عدد أفوجادرو (N)

بين «أفوجادرو» أن عدد الذرات (أو الجزيئات) التي توجد في واحد جرام ذرة (أو واحد جرام جزيء) من مادة ما، عبارة عن مقدار ثابت بالنسبة لجميع المواد، ويطلق عليه عدد أفوجادرو (N)، ويساوي $6,022 \times 10^{23}$ لكل مول.

مثال: احسب عدد الذرات الموجودة في ٦ جرام من الكربون، علماً بأن الوزن الذري للكربون ١٢.

$$\text{الحل: عدد الجرامات الجزيئية للكربون} = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن الذري}} = \frac{6}{12} = \frac{1}{2} \text{ مول}$$

$$\therefore \text{عدد الذرات في 6 جرام من الكربون} = \frac{1}{2} \times 6,022 \times 10^{23}$$

$$= 3,011 \times 10^{23} \text{ ذرة}$$

الإشعاعات الكهرومغناطيسية (Electromagnetic Radiations)

تشتمل سلسلة الإشعاعات الكهرومغناطيسية على بعض المناطق الطيفية أهمها ما يلي :

منطقة موجات الراديو Radio waves

منطقة الموجات تحت الحمراء Infrared waves

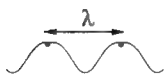
منطقة الموجات المرئية Visible light

منطقة أشعة إكس X-rays

منطقة الموجات فوق البنفسجية Ultraviolet waves

وتتحرك الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بطريقة موجية، ولوصف هذه الموجات نستعرض بعض التعريفات التالية :

١ - طول الموجة (λ لاندا):



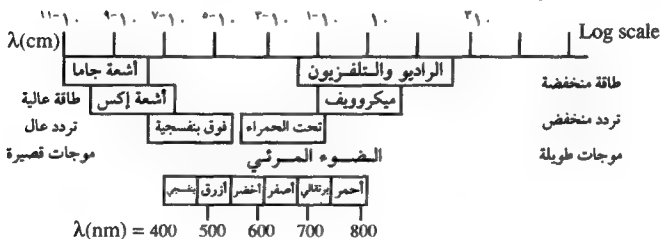
وهي المسافة بين نقطتين متشابهتين ومتتاليتين على الموجة، ويكون تمييزها إما بالسنتيمتر أو بالنانومتر (nm) أو (ن م) وإما بالإنجستروم (Å).

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ سم} = 10^{-9} \text{ متر} \quad ; \quad 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ م} = 10^{-10} \text{ سم}$$

٢ - تردد الموجة (ν نيو):

وهي تمثل عدد الموجات التي تمر بنقطة ما في الثانية الواحدة، وتعرف كذلك بأنها خارج قسمة سرعة الضوء (C) على طول الموجة $\nu = C/\lambda$.

ويمثل الشكل التالي شكل (١ - ٣) مناطق طيف السلسلة الكهرومغناطيسية تبعاً لطول موجة كل منطقة.



شكل (١ - ٣) طيف السلسلة الكهرومغناطيسية

وطبقاً لبلانك: الطاقة $h\nu = E$ ، حيث h هو ثابت بلانك $= 6.626 \times 10^{-34}$ جول/ثانية

مثال: احسب تردد وطاقة كل من:

أ - شعاع بنفسجي طول موجته 420 nm

ب - شعاع ضوئي أصفر طول موجته 570 nm

الحل: حيث إن $E = h\nu$ ، $\nu = \frac{c}{\lambda}$

∴ أ - $\lambda = 420 \text{ nm}$ إنجستروم $= 420 \times 10^{-9} \text{ م}$
 $\nu = \frac{3 \times 10^8 \text{ م/ثانية}}{420 \times 10^{-9} \text{ م}} = 7.14 \times 10^{14} \text{ ثانية}^{-1}$ لكل ثانية

$= 7.14 \times 10^{14}$ لكل ثانية

$= 7.14 \times 10^{14}$ لكل ثانية

$E = 6.626 \times 10^{-34} \text{ جول/ثانية} \times 7.14 \times 10^{14} \text{ لكل ثانية}$

$= 4.74 \times 10^{-19} \text{ جول}$

$= 4.74 \times 10^{-19} \text{ جول}$

ب - $\lambda = 570 \text{ nm} = 570 \times 10^{-9} \text{ م}$

$\nu = \frac{3 \times 10^8 \text{ م/ثانية}}{570 \times 10^{-9} \text{ م}} = 5.26 \times 10^{14} \text{ لكل ثانية}$

$E = 6.626 \times 10^{-34} \text{ جول/ثانية} \times 5.26 \times 10^{14} \text{ لكل ثانية}$

$= 3.48 \times 10^{-19} \text{ جول}$

مثال: احسب الطاقة بالإلكترون فولت لفوتون له طول موجي يساوي 6563 Å،
 علماً بأن واحد إلكترون فولت = $1.6 \times 10^{-19} \text{ إرج}$ ، وثابت بلانك = $6.63 \times 10^{-34} \text{ إرج/ثانية}$ ، وسرعة الضوء تساوي $3 \times 10^8 \text{ م/ثانية}$.

الحل: $\frac{hc}{\lambda} = h\nu = E$

∴ $E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ إرج/ثانية})(3 \times 10^8 \text{ م/ثانية})}{6563 \times 10^{-10} \text{ م}}$

$= \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ إرج/ثانية})(3 \times 10^8 \text{ م/ثانية})}{6563 \times 10^{-10} \text{ م}}$

$= 3.03 \times 10^{-19} \text{ إرج لكل إلكترون فولت}$

$= 1.89 \text{ إلكترون فولت}$

وقد استطاعت النظرية الموجية تفسير كثير من الظواهر وخواص الموجات والإشعاعات الكهرومغناطيسية، ولكن بعض هذه الخواص لم يمكن تفسيرها على أساس موجي، وكان لا بد من تفسير هذه الخواص على أساس أن مثل هذه الإشعاعات تتكون من جسيمات. وفي عام (١٩٠٠) اقترح العالم «ماكس بلانك» نظريته المعروفة بالنظرية الكمّية، معتبراً أن طاقة الإشعاعات يمكن أن تمتص أو تنبعث بكميات محدودة أطلق عليها اسم «كمات» "quanta"، ومفردها «كمة» "quantum"، وكما سبق ذكره فإن طاقة هذه الكمّات هي (E) وتتناسب طردياً مع تردد الموجة أو الإشعاع (v)،

$$E = h\nu$$
وبذلك تصبح

حيث (h) هو ثابت بلانك وقيّمته 6.626×10^{-34} جول/ثانية.

وفي عام (١٩٠٥) اقترح «ألبرت أينشتاين» أن هذه الكمّات التي ذكرها بلانك هي كميات طاقة غير متصلة أو جسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات "Photons".

طيف العناصر

عند إمرار شعاع ضوئي خلال منشور زجاجي؛ فإن مساره ينحرف أو ينكسر، ويعتمد مقدار هذا الانحراف لموجة ما على طول هذه الموجة؛ فتنحرف الموجات القصيرة بشكل أكبر من انحراف الموجات الطويلة.

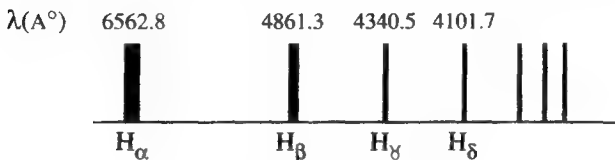
وبما أن شعاع الضوء الأبيض يتكون من مجموعة من الموجات مختلفة الأطوال؛ فإن هذا الشعاع عندما يمر في المنشور فإن كل موجة من موجاته تنحرف بشكل مختلف عن الموجات الأخرى المكونة له. وعند استقبال هذا الشعاع بعد خروجه من المنشور على لوح فوتوغرافي؛ فلنأخذ نحصل على ما يسمى بالطيف المتصل "Continuous Spectrum" الذي يشبه قوس قزح، ويسمى كذلك طيفاً شريطياً "Band Spectrum".

وعند تسخين غاز ما أو بخار مادة كيميائية بطريقة مباشرة أو غير مباشرة؛ فإن ضوءاً يشع من هذا الغاز أو البخار، وإذا مر شعاع من هذا الضوء خلال منشور زجاجي ثم جمعناه بواسطة عدسة واستقبلناه على لوح فوتوغرافي؛ فلنأخذ نحصل على طيف يعرف باسم الطيف الخطي "Line Spectrum".

ووجد بالذکر أن ذرات العناصر في صورتها البخارية تعطي طيفاً مكوناً من عدة خطوط، ولذلك يسمى بالطيف الخطي، وقد وجد أن أطراف ذرات الهيدروجين وذرات الصوديوم وذرات المغنسيوم بها تدرج واضح، في حين لا يوجد هذا التدرج في أطراف العناصر الثقيلة مثل الزئبق والحديد.

وأبسط أنواع الطيف هو الطيف الخطي لذرة الهيدروجين، والتي تعد أبسط الذرات،

ويتكون هذا الطيف في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من مجموعات من الخطوط تقل المسافة بينها، كما تقل كثافتها بصورة منتظمة في اتجاه الطول الموجي القصير، ويتكون هذا الطيف من خطوط طيفية سميت $H\alpha$ ، $H\beta$ ، $H\gamma$ ، $H\delta$... وهكذا كما في الشكل التالي (١ - ٤):



طيف خطي لإشعاع ذرة الهيدروجين

(شكل ١ - ٤)

وقد تبين أن هناك مجموعات خطوط مماثلة تشعها ذرات العناصر القلوية بالرغم من أنها أكثر عدداً ويتداخل بعضها في بعض. كذلك تتكون أطيايف بقية العناصر من نفس المجموعات من الخطوط إلا أنها صعبة التمييز لتداخل بعضها في بعض بطريقة معقدة.

وقد لوحظ أن لكل عنصر طيفاً خطياً مميزاً له، وأن كل عنصر يشع ضوءاً مكوناً من عدد محدود من الخطوط الطيفية ولكل منها طول موجي ثابت. كذلك يلاحظ أن توزيع خطوط الطيف لعنصر ما تقع دائماً في صورة مجموعات أو متسلسلات، وأن هناك علاقة رياضية تربط طول موجات هذه الخطوط بعضها ببعض. وفي عام (١٨٨٥) وجد العالم «بالمر» "J.J. Balmer" أن العلاقة الرياضية التي تربط بين طول الموجة (λ)، وترددها (ν) بالنسبة للخطوط الطيفية الأربعة في المنطقة المرئية في طيف ذرة الهيدروجين الخطي هي كما يلي:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} = (3.289 \times 10^{15}/s) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث $(n) = 3, 4, 5, 6$ للخطوط الأربعة على التوالي.

ومن الممكن كتابة العلاقة الرياضية السابقة في الصورة التالية:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\}$$

حيث $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ وتعرف بثابت «ريدبرج» "Rydberg"، n_2, n_1

يمكن أن تأخذ القيم ٣، ٤، ٥، ٦.

وقد وجد فيما بعد أن هذه العلاقة ما زالت قائمة في الأطياف الخطية الأخرى التي تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية أو تحت الحمراء، ولكن قيمتي n_1 ، n_2 تختلفان من حالة إلى أخرى. وقد اكتشف هذه المجموعات كل من العلماء «ليمان»، و«بالمر»، و«باشن»، و«براكت»، و«بفوند»، وعندما تكون $n_1 = 1$ ، 2 ، 3 ، 4 ، 5 على التوالي تأخذ قيم n_2 القيم العليا التالية لقيمة n_1 .

ويوضح الجدول التالي (رقم ١ - ٢) مجموعات خطوط طيف ذرة الهيدروجين في المناطق الضوئية المختلفة.

(جدول ١ - ٢)

اسم المجموعة	n_1	n_2	طول موجة الخط الأول في المجموعة A°	منطقة الطيف
ليمان Lyman	١	٢، ٣، ٤	١٢١٦	فوق البنفسجية
بالمر Balmer	٢	٣، ٤، ٥	٦٥٦٣	المرئية
باشن Paschen	٣	٤، ٥، ٦	١٨٧٥١	تحت الحمراء
براكت Brackett	٤	٥، ٦، ٧	٤٥٥٠٠	تحت الحمراء
بفوند Pfund	٥	٦، ٧، ٨	٧٥٩٨٠	تحت الحمراء

ولتفسير ظاهرة طيف العناصر استخدمت كل من النظرية الكمية "Quantum Theory" والميكانيكا الكمية "Quantum Mechanics"، والميكانيكا الموجية "Wave Mechanics"، وبالنسبة لطيف الهيدروجين فإن العدد الموجي لأي خط طيفي أمكن تمثيله بالعلاقة الرياضية العامة التي وضعها «ريدبرج» مع تغيير كل من n_1 ، n_2 فقط لكي يتم الحصول على مجموعات ليمان وبالمر وباشن وبراكت أو بفوند.

وتنتج هذه الخطوط في طيف الإشعاع عندما يقفز إلكترون من أي مستوى من مستويات الطاقة العليا إلى مستوى أدنى، وعند الإثارة بواسطة شرارة كهربائية مثلاً فإن الإلكترونات في الذرات المختلفة سوف لا ترتفع كلها إلى مستوى واحد، ولكنها في الحقيقة سوف تتوزع على عدد من المستويات، حيث $n_2 = 2$ ، 3 ، 4 ... إلخ، وبالتالي فإن الإلكترونات عندما تسقط ثانية إلى أدنى مستوى حيث $n_1 = 1$ ؛ فإن هذا يؤدي إلى تكوين متسلسلة من خطوط الطيف وليس خطأ واحداً، وهي تنتمي

إلى $n_2 = 2, 3, 4, 5 \dots$ إلخ ، مكونة عندئذ مجموعة ليمان ، وبالمثل فإن الإلكترونات في ذرات الهيدروجين المختلفة التي تسقط ثانية بعد الإثارة من مستويات ذات أعداد كم $n_2 = 3, 4, 5 \dots$ إلخ إلى مستوى $n_2 = 2$ سوف تنتج خطوط طيفية في مجموعة بالمر ، ويحدث شيء مماثل بالنسبة للمجموعات أو المتسلسلات الأخرى .

وتعد هذه المعادلة معادلة عديدة فرت مواقع خطوط الطيف المختلفة الناتجة من إثارة ذرة الهيدروجين ، وقد أعلن «ريتز» "Ritz" أن العدد الموجي لأي خط طيفي يمكن تمثيله كمجموع حدين أحدهما ثابت والآخر متغير خلال كل مجموعة طيفية ، والعلاقة العامة هي :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left\{ \frac{1}{X^2} - \frac{1}{Y^2} \right\}$$

حيث (X)، (Y) أعداد صحيحة "integers" بالنسبة للهيدروجين ، وليس من الضروري أن تكون كذلك بالنسبة للذرات الأخرى . وقد سميت هذه المعادلة باسم «معادلة مبدأ التجمع لريتز» .

وإذا انتقلنا إلى تفسير طيف الهليوم المتأين أو طيف الأيونات الشبيهة بذرة الهيدروجين ؛ نجد أن ترددات الخطوط يمكن الحصول عليها من المعادلة التالية :

$$\frac{1}{\lambda} = RZ^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right\}$$

حيث (Z) تمثل الشحنة الفعالة على الأيون المطلوب تفسير طيفه من الأيونات الشبيهة بذرة الهيدروجين مثل (He^+) ، (Li^{++}) أو (Be^{+++}) ؛ لأنها جميعها لها نواة يحيط بها إلكترون واحد .

أما إذا انتقلنا إلى طيف العناصر الكبيرة وذراتها المتأينة والتي تتبع المجاميع الثلاث الأولى في الجدول الدوري للعناصر (ما عدا الشبيهة بالهيدروجين) ، خاصة العناصر القلوية وعناصر القلويات الأرضية ، فإنه يمكن تقسيم خطوطها الطيفية إلى عدد من المجموعات المختلفة ، ويعبر عن العدد الموجي لكل خط طيفي بمعادلة شبيهة بمعادلة «بالمر» . وأهم المتسلسلات التي أمكن تمييزها في أطراف العناصر القلوية هي «الحادة» "Sharp" ورمزها (s) ، و«الرئيسية» "Principal" ورمزها (p) ، و«المتشعبة» "Diffuse" ورمزها (d) ، و«الأساسية» "Fundamental" ورمزها (f) ، وفي كل متسلسلة يمكن التعبير عن ترددات الخطوط (أو أعدادها الموجية) بمعادلة تشبه معادلة ريتز التجميعية

وقد اتضح من دراسة طيف العناصر أن هناك علاقة بين المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري ، وبين عدد الخطوط التي أمكن اكتشافها في كل خط

طيفي، وبذلك فإن هناك نوعاً من التشابه بين طيف العناصر التي في المجموعة الواحدة. كذلك وجد أن هناك علاقة بين الطيف الذري وبين ترتيب الإلكترونات حول نواة الذرة.

مثال: احسب تردد وطول موجة خط طيفي في ذرة الهيدروجين، والذي نتج من قفز إلكترون من مستوى $n=3$ إلى مستوى $n=2$.

$$v = (3.289 \times 10^{15}) \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{الحل:}$$

$$= (3.289 \times 10^{15}) \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

$$= (3.289 \times 10^{15}) \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right)$$

$$= 0.4568 \times 10^{15} = 4.568 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$v\lambda = c \quad \text{وبما أن}$$

$$656.3 \text{ nm} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.568 \times 10^{14}} = \frac{c}{v} = \lambda \quad \therefore$$



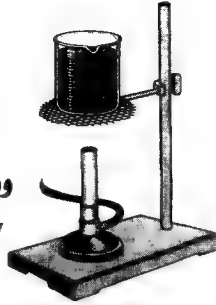
الباب الثاني

نظرية بوهر

Bohr's Theory

ونظرية الميكانيكا الموجية

Wave Mechanical Theory



افترض «نيلز بوهر» عام (١٩١٣) أن الذرة بها مستويات مختلفة من الطاقة، وهي ترمز إلى مدارات مغلقة تدور فيها إلكترونات الذرة، وعندما لا تتغير حالة الذرة (أي لا تشع طاقة ولا تمتصها)، فإن الإلكترون الدائر في مداره يكون في حالة استقرار أو سكون تسمى "Stationary State" أو "Ground State".

وتعد نظرية بوهر أول نظرية وضعت لتفسير التركيب الإلكتروني للذرة الهيدروجين، كما أفادت في تفسير طيف هذه الذرة، وتشتمل نظرية بوهر على النقاط التالية:

١ - يمكن للإلكترون ذرة الهيدروجين أن يشغل مستويات طاقة أو مدارات دائرية حول النواة، ورمز لها بالرموز التالية:

O, N, M, L, K

وأعطى لكل مستوى منها عدد (n)

١، ٢، ٣، ٤، ٥

٢ - افترض أن الإلكترون له طاقة محددة ومميزة للمدار الذي يتحرك فيه، ومثال ذلك يعد المدار K حيث $n=1$ ، أقرب مدار إلى النواة، ونصف قطره أصغر ما يكون. وبذلك فإن الإلكترون الذي يشغل المدار K تكون طاقته أقل طاقة ممكنة. وعندما يبتعد الإلكترون عن النواة، أي عندما ينتقل من المدار K إلى أحد المدارات الأخرى L، أو M أو N أو O، أي ينتقل

من $n=1$ إلى $n=2$ أو 3 أو 4 أو 5 ؛ فإن نصف قطر المدار الذي يدور فيه يزداد ، كما تزداد طاقة الإلكترون في نفس هذا الاتجاه، ولا يمكن أن يوجد الإلكترون في منطقة بين المدارات المسموح بها.

٣ - عندما يوجد الإلكترون في أقرب مدار إلى النواة (أي عندما يشغل المدار K)، كما هو الحال في ذرة الهيدروجين؛ فإنه يكون في أقل طاقة ممكنة له، وتسمى هذه الحالة باسم الحالة الأساسية "Ground State".

وعندما تثار الذرة بتأثير حراري أو كهربائي؛ فإن هذا الإلكترون يمتص قدرًا من الطاقة ويقفز إلى المستويات أو المدارات الخارجية التي لها طاقة أكبر، ويقال عندئذ أن الذرة أصبحت في الحالة المثارة "Exited State".

٤ - عندما يعود الإلكترون مرة أخرى إلى مستوى طاقة أقل من مستوى الطاقة الموجود فيه، فإنه يفقد جزءًا محدودًا من طاقته، وينطلق هذا القدر من الطاقة على هيئة ضوء له تردد معين، ويظهر على صورة خط طيفي، وبذلك يعد كل خط طيفي مميزًا لانتقال إلكتروني من مستوى إلى آخر أقل منه طاقة.

٥ - أضاف «بوهر» افتراضًا آخر يعرف بفرض شرط الكم، وهو العزم الزاوي "Angular Momentum"، وهو بالنسبة للإلكترون يدور في مدار ثابت يساوي عددًا صحيحًا n مضروبًا في $\frac{h}{2\pi}$ ، حيث h هو ثابت بلانك و $h=6.626 \times 10^{-34}$ ج.س.م.

والعزم الزاوي لأي جسم يتحرك في مسار دائري يساوي الكتلة \times السرعة \times نصف القطر، أي يساوي (mvr) كما يعرف (n) بعدد الكم الرئيسي "Principal Quantum Namber"، وقد استطاع «بوهر» عن طريق هذا الافتراض الأخير أن يحسب أماكن الخطوط الأساسية في طيف ذرة الهيدروجين، والتي جاءت متوافقة تمامًا مع النتائج المعملية.

وعبر «بوهر» عن هذا الفرض الأخير رياضيًا كما يلي:

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

ويتضح من هذه المعادلة أنه كلما زادت قيمة عدد الكم (n) زادت قيمة نصف القطر (r) لمستوى الطاقة الذي يدور فيه الإلكترون.

مميزات نظرية بوهر

١ - كانت نتائج الحسابات النظرية لطيف ذرة الهيدروجين متفقًا تمامًا مع نتائج التجارب المعملية، وأكدت بذلك صحة الافتراضات الأساسية لنظرية الكم، وبذلك تكون قد عكست بصدق ما يحدث في داخل ذرة الهيدروجين.

٢ - فسرت النظرية المواقع التي تتخذها الخطوط الطيفية لذرة الهيدروجين.

عيوب نظرية بوهر

١ - استخدم بوهر قوانين الميكانيكا العادية في تفسير دوران الإلكترون، وقد استخدمت فيما بعد قوانين ميكانيكا الكم المبنية على أساس أن الجسيمات الذرية لها خواص الجسيمات وخواص الموجات في نفس الوقت، وقد ساعدت ميكانيكا الكم على دراسة الظواهر التي تحدث في الذرة والتي لم تتمكن افتراضات بوهر من إيجاد تفسير لها.

٢ - افترض بوهر وجود مسارات الإلكترونات في مستوى واحد مما يعني أن ذرة الهيدروجين ذرة مسطحة، وقد ثبت فيما بعد أن الذرة ثلاثية الأبعاد.

٣ - لم تتمكن نظرية بوهر من تفسير الأطياف الأكثر تعقيداً لبعض الذرات الأخرى.

٤ - لم تفسر النظرية اختلاف سمك الخطوط الطيفية رغم أنها فسرت مواقع هذه الخطوط.

٥ - كان من نتائج استخدام ميكانيكا الكم أن تبين وجود أعداد كمية إضافية مما ترتب عليه وجود أربعة أنواع من أعداد الكم.

طريقة بوهر لحساب نصف قطر المدارات وطاقة كل منها

عندما يدور إلكترون في مسار دائري نصف قطره (r) ينتج عنه قوة طاردة مركزية قيمتها $\frac{mv^2}{r}$ وهي تعادل تماماً قوة الجذب الإلكتروستاتيكية بين الإلكترون والنواة.

وحيث إن كلاً من الإلكترون والنواة في ذرة الهيدروجين يحمل شحنة قيمتها (e) فإن قوة الجذب هي $(\frac{Ze^2}{r^2})$ ، حيث (Z) هي الشحنة الفعالة للنواة، و(e) هي وحدة الشحنات (الإلكترون).

$$(1) \dots \frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \text{ويتضح من ذلك أن:}$$

$$v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad \text{وحيث إنه قد سبق لنا تعيين } v \text{ من المعادلة}$$

وبالتعويض عن قيمة v في المعادلة (1)

$$\frac{m}{r} \left(\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \right) = \frac{Ze^2}{r^2} \quad \therefore$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z} \quad \therefore$$

وبالتعويض عن قيمتي (m)، (e) للإلكترون حيث

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ كولوم} , 8.4 \times 10^{-17} \text{ وحدة إلكتروستاتيكية}$$

$$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ جم}$$

$$1 = Z ,$$

فإن نصف قطر أصغر مدار في ذرة الهيدروجين حيث $n=1$ يصبح:

$$r = \frac{(1)^2 (1.6 \times 10^{-19})^2 (8.4)^2}{(1)(1)(9.11 \times 10^{-31})} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ م}$$

$$\therefore r = 0.529 \text{ أنجستروم}$$

ومن هذه المعادلة نجد أن النسبة بين أنصاف أقطار المدارات المختلفة المتتالية تساوي النسبة بين مربعات أرقامها.

$$r_1:r_2:r_3 = 1^2:2^2:3^2$$

وبما أن الطاقة الكلية للذرة هي مجموع كل من الطاقة الحركية للإلكترون (E_k) وتساوي ($\frac{1}{2}mv^2$)، وطاقة الوضع ($-\frac{Ze^2}{r}$) والناتجة من قوى الجذب بين الإلكترون والبروتون، وذلك بالنسبة لطبقة افتراضية تساوي الصفر، عندما يكون الإلكترون عديم الحركة وعلى مسافة لا نهائية من النواة حيث تنعدم قوى التجاذب بينهما.

$$E_p = -\frac{Ze^2}{r} \quad \therefore$$

وتحدد الطاقة الكلية E_{total} من المعادلة التالية:

$$E_{total} = E_k + E_p = \frac{1}{2}mv^2 + \left(-\frac{Ze^2}{r}\right)$$

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{r}$$

وبما أن

$$E_{total} = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r} \quad \therefore$$

$$r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m e^2 Z}$$

وبالتعويض عن قيمة (r) من المعادلة

يتج أن:

$$E_{total} = -\frac{Ze^2}{2} \left(\frac{4\pi^2 m e^2 Z}{n^2 h^2} \right)$$

$$= - \left(\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \right) \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

وتعني الإشارة السالبة أن طاقة ذرة الهيدروجين أقل من حاصل جمع طاقتي الإلكترون والبروتون عندما يكون بعد كل منهما عن الآخر يساوي ما لا نهاية، أي أن ذرة الهيدروجين لا تتجزأ تلقائياً.

ويمكن حساب فروق الطاقة بين مسارين مسموح بهما، أي أن لهما أعداداً رئيسية مثل n_2, n_1 ، من المعادل التالية:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_2^2 h^2} \right) - \left(\frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n_1^2 h^2} \right)$$

$$h\nu = \frac{-2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \therefore$$

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = \frac{E_2 - E_1}{hc}, \quad \text{وبما أن } E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \therefore$$

$$= RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تشبه تماماً معادلة بالمر العددية وتساويها، وبالفعل عند حساب قيمة الثابت الذي تم الحصول عليه من نظرية بوهر؛ نجده يساوي تماماً نفس القيمة العددية لثابت «ريدبرج» "R" والموجود في معادلة بالمر.

الميكانيكا الموجية "Wave Mechanics"

افترض بوهر أن الإلكترون جسيم يحمل شحنة ويدور في حركة مستمرة، كما افترض أن الإلكترون في ذرة الهيدروجين له كميات محدودة من الطاقة فقط، واستخدم في ذلك القوانين الكلاسيكية لعلم الفيزياء، وقد تبين فيما بعد أن هذا الأسلوب من الدراسة غير كاف لتفسير كل الظواهر المتعلقة بالذرة واتضحت الحاجة إلى أسلوب جديد لهذه الدراسة.

ولكي نستطيع حساب مسار جسم متحرك؛ لا بد من معرفة كل من سرعته وموضعه في نفس الوقت، وقد كان العالم «هايزنبرج» "Heisenberg" هو أول من لفت الانتباه إلى أنه لا يمكن تعيين كل من المكان والعزم في نفس الوقت لجسيم صغير جداً مثل الإلكترون، ووضع فيما بعد عام (١٩٢٦) قاعدة عرفت باسم «مبدأ عدم اليقين» "Uncertainty Principle"، وينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن تحديد سرعة جسيم

وموضعه في نفس الوقت، وعلى ذلك فإننا إذا أردنا تحديد أيهما بدقة فإن القيمة الأخرى ستكون غير مؤكدة والخطأ فيها كبير.

ويقتضى ذلك أن الإلكترون لا يمكن في وقت واحد أن يظهر خواص كل من الجسيم والموجة ويعبر عن هذا المبدأ كمياً كما يلي:

$$\Delta p \cdot \Delta q \approx h$$

حيث $\Delta p, \Delta q$ هما عدم التأكد في كمية التحرك (العزم)، وعدم التأكد من المكان؛ على الترتيب، و h هو ثابت بلانك. فإذا أجريت تجربة يكون فيها العزم q محدداً بالضغط (Δq) تكون صغيرة جداً؛ فإن p تصبح غير مؤكدة، أي Δp تكون كبيرة جداً.

وفي تجارب الموجات تكون q محددة تماماً ولكن p لا معنى لها، وبذلك فإن الإلكترون أو أي صورة من صور المادة لا يمكن أن تبدي خواص الجسيم وخواص الموجة في نفس الوقت.

وحيث إن q (وهي كمية التحرك) $= m \times v$ ؛ فإن معادلة هايزنبرج الرياضية تصبح:

$$\Delta v \cdot \Delta p \approx h/m$$

وبالنسبة للجسيمات الكبيرة تكون (h/m) صغيرة جداً، وتقرب قيمتها من الصفر وتصبح السرعة والمكان لا وجود لهما وبعيدان عن مجال الإحساس، ولهذا يستعاض عن الميكانيكا العادية بالميكانيكا الموجية.

وعند تعيين ($\frac{e}{m}$) وشحنة الإلكترون، كان الأمر يقتضي اعتبار الإلكترون كجسيم، ولكن ثبت من نتائج ظاهرة التداخل والانكسار التي تحدث لأشعة الضوء أو أشعة إكس، أنه يلزم افتراض النظرية الموجية التي تفترض أن الضوء يتكون من قطار من الموجات.

ومن ناحية أخرى؛ فإن أفضل تفسير لخواص أي إشعاع هو افتراض تكون الضوء من جسيمات أو فوتونات تسير بسرعة 3×10^{10} سم/ثانية. وقد افترح أينشتاين أن جميع أشكال الإشعاعات الكهرومغناطيسية - بما فيها الضوء - والتي عرفت بانتشارها على هيئة موجات، لا تمتص أو تشع فقط على هيئة مجموعات كمية من الطاقة، ولكنها تنتقل أيضاً خلال الفراغ على هيئة جسيمات تسمى الفوتونات، ويحمل كل فوتون كمّاً واحداً له طاقة (E) ينتمي إلى العدد الموجي ($\nu = 1/\lambda$) للإشعاع بالمعادلة المعروفة:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = E/hc$$

وفي عام (١٩٢٤) اقترح العالم "لويس ديبرولي" "Lois de Broglie" أن الإلكترون له خاصية مزدوجة، أي له خاصية الجسيم والخاصية الموجية، وبذلك تصبح $E = h \frac{c}{\lambda}$ ممثلة للخاصية الموجية، وتصبح معادلة أينشتاين $E = mc^2$ ممثلة لخاصية الجسيم، وبالتعويض عن (E) يتج أن:

$$mc^2 = h \frac{c}{\lambda}$$

$$\therefore \lambda = \frac{h}{mc}$$

وقد حصل "ديبرولي" بطريقة مماثلة على معادلة يمكن منها تقدير طول موجة الإلكترون وهي $\lambda = \frac{h}{mv}$ حيث (m) هي كتلة الإلكترون، (v) هي سرعته.

ويتضح من ذلك أنه يلزم أن نأخذ في الاعتبار كل من الخاصية الموجية والخاصية الجسيمية؛ لأن كلا منهما تكمل الأخرى، ويجب ألا نهمل أيًا منهما إهمالاً تاماً. وينظر إلى الإلكترون لأغراض عديدة في الكيمياء على أنه جسيم، ولكن من المهم جداً أخذ خواصه الموجية في الاعتبار. ويتبين من كل ذلك أنه من المستحيل تحديد مسار الإلكترون في مدار الذرة تحديداً تاماً.

وقد استخدم "إيروين شرودنجر" "Schrodinger" عام (١٩٢٥) الافتراض الموجي الذي وضعه "ديبرولي"، ووصف الإلكترون بأن له خصائص موجية، واستخدم هذا الافتراض في نظريته الموجية عن تركيب الذرة، وتعد معادلة شرودنجر هي أساس الميكانيكا الموجية، حيث تكتب المعادلة بدلالة دالة موجية تسمى بساي (Ψ) لوصف الإلكترون.

وعند حل هذه المعادلة بالنسبة لإلكترون ذرة الهيدروجين تم الحصول على مجموعة من الدوال الموجية، توضح كل واحدة منها حالة طاقة محددة للإلكترون، وتصف منطقة أو حدود معينة يمكن أن يوجد فيها الإلكترون. ونصف الدالة الموجية للإلكترون ما يسمى بالاوربیتال "Orbital" أو الحيز الإلكتروني الذي يحتمل وجود هذا الإلكترون فيه.

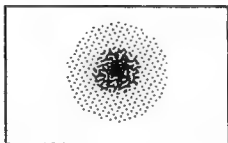
وجدير بالذكر أن معادلة شرودنجر التالية:

$$H\Psi = E\Psi$$

حيث (H) تسمى هاميلتونيان وتحتوي على الطاقة الحركية وطاقة الوضع للنظام المرغوب حل معادلة شرودنجر الخاصة به، وهي معادلة عديدة في الأصل، وليس لنا برهان، وبحلها يمكن تعيين قيمة كل من طاقة الإلكترون (E) وكذلك المحتمل وجوده

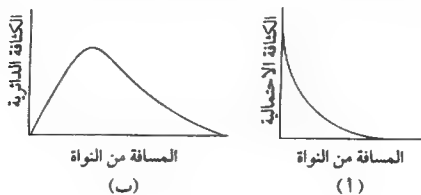
فيه عن طريق مربع قيمة بساي، أي (Ψ^2) ، وقد وصف «شرودنجر» الإلكترون على أنه موجة طاقة أو سحابة ذات شحنة سالبة وسميكة في بعض أجزائها، كما لاحظ أن شحنة السحابة الإلكترونية تكون كثافتها أكبر كلما اقتربنا من النواة، وتصبح أقل سمكاً كلما ابتعدنا عن النواة، وبذلك يزداد احتمال وجود الإلكترون كلما اقتربنا من النواة؛ لأن الاحتمال الأكبر لوجود الإلكترون في منطقة ما يتناسب مع كثافة الشحنة الإلكترونية أو سمكها.

ويتبين مما سبق أن حل معادلة شرودنجر يؤدي إلى الحصول على طاقة الإلكترون وعلى الدالة الموجية (Ψ) التي تصف الإلكترون، وقد بين «شرودنجر» أن قيمة مربع هذه الدالة (Ψ^2) في أي مكان في الفراغ ذو حجم صغير جداً، يتناسب مع كثافة السحابة الإلكترونية في هذه المنطقة، ويزداد احتمال وجود الإلكترون في المنطقة التي تكون فيها كثافة السحابة أكبر ما يمكن. فإذا أخذنا على سبيل المثال إلكترونًا في المستوى الأول للطاقة ($n=1$) كما هو الحال في ذرة الهيدروجين، فإن السحابة الإلكترونية تكون أكثر كثافة بالقرب من النواة، وتقل كثافتها كلما بعدنا عن النواة كما في شكل (٢ - ١).



مقطع يوضح السحابة الإلكترونية لإلكترون في المستوى الأول في ذرة الهيدروجين
(شكل ٢ - ١)

ويمكن الحصول على معلومات أكثر عن احتمالية هذا التوزيع إذا رسمنا العلاقة بين مربع قيمة الدالة الموجية (Ψ^2) وبين المسافة من النواة كما في شكل (٢ - ٢).



(شكل ٢ - ٢)

ويمثل الشكل (1) احتمالية وجود الإلكترون في ذرة الهيدروجين في وحدة الحجم، وتزداد هذه الاحتمالية كلما اقتربنا من النواة وتقل كلما بعدنا عن النواة حتى تتلاشى وتقترب من الصفر. أما الشكل (ب) فهو منحنى الاحتمالية الدائري، وهي الاحتمالية الإجمالية لوجود الإلكترون عند مسافة معينة من النواة، ويتضح أن المنحنى يمر بنقطة نهاية عظمى عند مسافة تساوي (d_0) ، بمعنى أن الاحتمالية الإجمالية لوجود الإلكترون حول النواة عند جميع النقط على مسافة (r) من النواة تكون أكبر ما يمكن عندما تكون قيمة $(a_0=r)$ وهذه القيمة هي نفسها قيمة نصف قطر بوهر لذرة الهيدروجين التي حصل عليها من حساباته النظرية للإلكترون في المستوى الأول $(n=1)$ ، ويلاحظ أنه في نظرية بوهر كانت (a_0) تمثل المسافة التي يكون الإلكترون عندها دائماً في المستوى الأول، وفي الميكانيكا الموجية طبقاً لحسابات شرودنجر على ذرة الهيدروجين، فإن (a_0) هي المسافة التي يتكون عندها احتمال وجود الإلكترون أكبر ما يمكن.

ويفضل في أغلب الأحيان اعتبار الإلكترون على أنه جسيم كما في حالات التأين وجهد التأين والميل الإلكتروني، ولكن يجب أن نأخذ في الاعتبار الخاصية الموجية للإلكترون خاصة عند تفسير نظريات تكوين الروابط الكيميائية الحديثة.

الأعداد الكمية "Quantum Numbers"

اتضح من دراسة الميكانيكا الموجية أن إلكترونات الذرة تتوزع في عدة مدارات أو مستويات للطاقة. وقد وجد أن بعض هذه المستويات قد يتكون من واحد أو أكثر من المستويات الفرعية "sublevels"، كما أن كل مستوى فرعي يتكون من واحد أو أكثر من الأوربتالات التي تشغلها الإلكترونات.

ويمكن التعرف، على كل إلكترون في ذرة ما بمجموعة من أربعة أعداد كمية هي:

١ - عدد الكم الرئيسي (Principal Quantum Number (n

وهو يدل على مستوى الطاقة في الذرة، كما يدل على المناطق التي يكون احتمال وجود الإلكترون فيها أكبر ما يمكن، وقيم (n) أعداد صحيحة موجبة وهي $n=1, 2, 3, 4, \dots$ إلخ، وكلما ازدادت قيمة (n) ابتعد المستوى عن النواة، وبذلك يحدد العدد الكمي الرئيسي حجم الذرة أو بعد الإلكترون عن النواة، أو نصف قطر المستوى.

٢ - العدد الكمي الجانبي (Azimuthal Quantum number (l

تعتمد قيمة العدد الكمي الجانبي (l) على قيمة العدد الكمي الرئيسي (n) فإذا كانت $n=1$ ، فيوجد في هذه الحالة مستوى فرعي واحد، أما إذا كانت $n=2$ نجد أن

هناك مستويين فرعيين، وهكذا نجد أن عدد المستويات الفرعية بكل مستوى رئيسي يساوي نفس قيمة (n) وبذلك يكون عدد الكم الجانبي (l) له سلسلة من القيم هي: صفر، ١، ٢، ٣... (n - ١) بحيث يصبح مجموعها هو (n)، وإذا كانت $n=1$ ، فإن العدد الكمي الجانبي (l) تكون له قيمة واحدة هي الصفر، وبذلك يكون للمستوى الرئيسي الأول مستوى فرعي واحد فقط. أما إذا كانت $n=2$ ؛ فإن العدد الكمي الجانبي تكون له قيمتان هما صفر، وواحد، وعندما تكون $n=3$ ؛ فإن (l) تصبح لها قيم ثلاث هي صفر، ١، ٢.

وقد وضعت رموز للتعبير عن قيم العدد الكمي الجانبي كما يلي (جدول ٢ - ١):

جدول (٢ - ١)

٤	٣	٢	١	صفر	قيمة العدد الكمي الجانبي (e) العددية:
g	f	d	p	s	قيمة العدد الكمي الجانبي (e) الرمزية:

وبدمج كل من العدد الكمي الرئيسي (n) مع واحد من رموز (e) السابقة يمكننا التعبير عن المستوى الفرعي "Sublevel"، وعلى سبيل المثال إذا كان المستوى الفرعي عدده الكمي الرئيسي $n=2$ ، وعدده الكمي الجانبي $l=1$ صفر فيطلق على هذا المستوى الفرعي (2s)، أما إذا كان المستوى الفرعي عدده الكمي الرئيسي $n=2$ ، وعدده الكمي الجانبي $l=1$ فيقال أن هذا المستوى الفرعي هو (2p).

ويوضح الجدول التالي (٢ - ٢) كيفية التعبير عن المستويات الفرعية في المستويات الرئيسية الأربعة في أي ذرة.

جدول (٢ - ٢)

n	١	٢	٢	٣	٣	٣	٤	٤	٤
e	صفر	صفر	١	صفر	١	٢	صفر	١	٢
التعبير الطيفي	1s	2s	1p	3s	3p	3p	4s	4p	4f

ويتكون كل مستوى فرعي من واحد أو أكثر من الأوربتالات (الحيز الإلكتروني)، ويحدد عدد أوربتالات كل مستوى فرعي بالمعادلة التالية:

$$\text{عدد الأوربتالات} = 1 + e^2$$

أي أن عدد الأوربتالات يساوي ضعف القيمة العددية للعدد الكمي الجانبي مضافاً

إليه واحد. ومثال ذلك إذا كانت $l = 1$ = صفر؛ فإن عدد أوربتالات المستوى الفرعي تساوي $2 \times \text{صفر} + 1 = 1$ ، أي لا يوجد إلا أوربتال واحد في هذا المستوى (كما في $1s$ ، $2s$ ، $3s$ ، $4s$ ، وإذا كانت $l = 1$ ، فإن هذا المستوى الفرعي توجد به ثلاثة أوربتالات هي $1 \times 2 + 1 = 3$ (كما في $2p$ ، $3p$ ، $4p$)، أما إذا كانت $l = 3$ ، فإن عدد الأوربتالات في المستوى الفرعي يكون خمسة أوربتالات حيث $5 = 1 + 2 \times 2$ (كما في $3d$ ، $4d$).

ويتضح من ذلك أن أي مستوى فرعي (s) يتكون من أوربتال واحد فقط، وأن أي مستوى فرعي (p) يشتمل على ثلاثة أوربتالات، كما أن أي مستوى فرعي (d) يتكون من خمسة أوربتالات، وتختلف أشكال هذه الأوربتالات بعضها عن بعض كما سنرى فيما بعد، ويحدد ذلك العدد الكمي الفرعي (l).

٣ - العدد الكمي المغنطيسي (Magnetic Quantum Number (m):

يميز العدد الكمي المغنطيسي سلوك الأوربتال في المستوى الفرعي للذرة عندما يتأثر بمجال مغنطيسي، ويتأثر في هذه الحالة اتجاه عزم الإلكترون بالنسبة لاتجاه المجال المغنطيسي مما يؤدي إلى انحراف الأوربتال بالنسبة لهذا المجال. ويرمز للعدد الكمي المغنطيسي بالرمز (m).

ويحدد العدد الكمي المغنطيسي في أي مستوى فرعي (m_l) بواسطة السلسلة الجديدة التالية:

$$m = +l, +(l-1), +(l-2), \dots, \text{zero}, -1, -(l-1), -l$$

ويعني هذا أن العدد الكمي المغنطيسي يأخذ قيمًا عددية تعتمد على العدد الكمي الجانبي للأوربتال، وتبدأ من $(+1)$ إلى (-1) . ومثال ذلك إذا كانت $l = 1$ صفر فإن القيمة الوحيدة الممكنة التي يأخذها العدد الكمي المغنطيسي هي الصفر (كما في أوربتال $1s$)، في حين إذا كانت $l = 1$ فإن m تأخذ أي قيمة من القيم التالية: $+1$ ، صفر، -1 (أي ثلاث أوربتالات p)، ولو كانت $l = 2$ ، فإن m ممكن أن تأخذ أي قيمة من القيم التالية: $+2$ ، $+1$ ، صفر، -1 ، -2 (خمس أوربتالات d).

ويتضح من ذلك أن قيم العدد الكمي المغنطيسي (m) تستنبط من قيمة العدد الكمي الجانبي (l)، على حين تستنبط قيم العدد الكمي الجانبي (l) من العدد الكمي الرئيسي (n)، كذلك يتضح أن كل أوربتال في الذرة يتميز بمجموعة من الأعداد الكمية هي m, l, n .

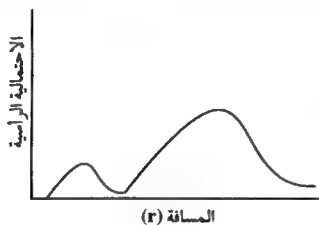
ومثال ذلك أن الأوربتال الذي عدده الكمي الرئيسي $n=2$ ، وعدده الكمي الجانبي $l=1$ ، وعدده الكمي المغنطيسي $m = \text{صفر}$ ، هو أوربتال في المستوى الفرعي (p) من

المستوى الرئيسي الثاني، ولذلك يسمى أوربتال ($2p$)، ويوضح جدول (٢ - ٣) الأعداد الكمية الثلاث m, l, n للأوربتالات الموجودة في مستويات الطاقة الأربعة الأولى للذرة.

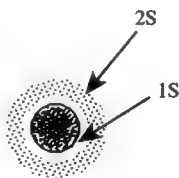
(جدول ٢ - ٣)

عدد الأوربتالات	رمز المستوى الفرعي	الأوربتال m_l	رقم المستوى الفرعي l	رقم المستوى n
١	1s	صفر	صفر	١
١	2s	صفر	صفر	٢
٣	2p	١+، صفر، ١-	١	٢
١	3s	صفر	صفر	٣
٣	3p	١+، صفر، ١-	١	٣
٥	3d	٢+، ١+، صفر، ١-، ٢-	٢	٣
١	4s	صفر	صفر	٤
٣	4p	١+، صفر، ١-	١	٤
٥	4d	٢+، ١+، صفر، ١-، ٢-	٢	٤
٧	4f	٣+، ٢+، ١+، صفر، ١-، ٢-، ٣-	٣	٤

ويمكننا توضيح السحابة الإلكترونية في الأوربتال ($2s$)، وكذلك في الأوربتال ($1s$) كما في شكل (٢ - ١٣).



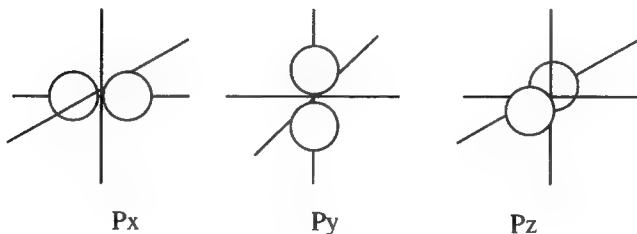
(ب)



(١)

(شكل ٢ - ٣)

ويمثل الشكل (٢ - ٣ ب) منحنى الاحتمالية الدائرية لوجود إلكترون في الأوربتال (2s)، ويتضح من هذا المنحنى أن هناك مكانين تزداد فيهما احتمالية وجود الإلكترون وتكون الكثافة الإلكترونية عندهما أكبر ما يمكن، أحدهما قريب من النواة وهو أوربتال (1s) والآخر بعيد عنها وهو أوربتال (2s). ويتضح من ذلك أن كلاً من (1s)، (2s) عبارة عن أوربتالات دائرية ويفصل بينهما فراغ خال من الكثافة الإلكترونية كما في شكل (١٦)، وينبغي على ذلك أنه يمكن تصور أن جميع أوربتالات (s) لها شكل كروي يحيط كل منهما بالآخر ويفصل كل منها عن الآخر فراغ. وعند النظر في أشكال الأوربتالات الثلاثة (2p) فإننا نجد أنها تأخذ الأشكال الموضحة في شكل (٢ - ٤) كما يلي:



(شكل ٢ - ٤)

ويلاحظ أن أشكال هذه الأوربتالات (2p) ليست كروية مثل أوربتالات (s) ولكن كل منها يتكون من فصين "lobes" يوجد كل منهما على جانب مختلف من النواة. وتتوزع هذه الأوربتالات بحيث يشغل كل واحد منها اتجاهًا من الاتجاهات الثلاثة للفراغ، فيقع واحد منها في اتجاه (x) الفراغي، ويشغل الثاني اتجاه (y) على حين يشغل الثالث اتجاه (z) ويرمز لها بالرمز (2p_x)، (2p_y)، (2p_z) على الترتيب.

ولو أردنا أن نوضح تأثير المجال المغنطيسي على كل من أوربتالات (s)، (p) لوجدنا أن المجال المغنطيسي ليس له تأثير على طاقة الإلكترون الذي يدور في أوربتال (s)؛ لأن شكله دائري أو كروي، ولكن أوربتالات (p) الثلاثة ليست دائرية الشكل ويختلف كل منها عن الآخر في الاتجاه في الفراغ، ولذلك فإنها تتأثر بالمجال المغنطيسي بطريقة تختلف من واحد إلى الآخر. ويلاحظ أنه في حالة غياب أي مجال مغنطيسي، لا يمكن التمييز بين الإلكترونات المختلفة التي تشغل أوربتالات (p)

الثلاثة، ولذلك نجد أنه من الضروري إضافة عدد كمي رابع كي تميز بين أوضاع الإلكترونات في الذرة وهو يسمى باسم العدد الكمي المغزلي أو عدد اللف الكمي.

٤ - عدد اللف الكمي "Spin Quantum Number":

هذا العدد الكمي له علاقة بلف الإلكترون أو دورانه حول نفسه كما تدور الأرض حول محورها، ويؤدي هذا اللف إلى إحداث مجال مغنطيسي يكسب الإلكترون عزماً مغنطيسياً أو ميكانيكياً، وحيث إن هناك اتجاهين فقط يمكن للإلكترون أن يدور فيهما حول نفسه؛ فإن عدد اللف الكمي (m_s) تصبح له قيمتان هما $(+\frac{1}{2})$ ، $(-\frac{1}{2})$ ؛ أحدهما نتيجة دورانه أو لفة مع عقارب الساعة، والآخر نتيجة لفة في اتجاه مضاد لحركة عقارب الساعة.

وبما أن اللف يكسب الإلكترون عزماً مغنطيسياً؛ فإن العزم المغنطيسي للإلكترونين يدوران أو يلفان في اتجاهين متضادين سوف يلغي أحدهما الآخر، وبذلك يستطيع الأوربتال الواحد أن يستقبل إلكترونين يلفان في اتجاهين متضادين.

ويتضح من كل ما تقدم أنه يمكن وصف حالة أي إلكترون في أي ذرة بمجموعة من أربعة أعداد كمية هي:

١ - العدد الكمي الرئيسي (n)، ويوضح المستوى الذي يوجد به الإلكترون ويوضح نسبياً بعد الإلكترون عن النواة.

٢ - العدد الكمي الجانبي (l) ويوضح المستوى الفرعي وشكل الأوربتال الذي يوجد به الإلكترون وكل أوربتال في نفس المستوى الفرعي له نفس القدر من الطاقة.

٣ - العدد الكمي المغنطيسي (m_l) ويوضح انحراف الأوربتال في المجال المغنطيسي.

٤ - عدد اللف الكمي (m_s) ويوضح اتجاه لفة الإلكترون حول محوره.

٥ - مبدأ باولي للاستثناء "Pauli Exclusion Principle":

ينص هذا المبدأ على أنه لا يمكن أن يمتلك إلكترونات في ذرة واحدة نفس الأعداد الكمية الأربعة، ومثال ذلك أنه إذا تساوى إلكترونات في الأعداد الكمية الثلاث (m_l)، (m_s)، (l) فإنهما سيختلفان في قيمة العدد الكمي الرابع (m_s)، ويعني هذا أن هذين الإلكترونين يوجدان في أوربتال واحد وفي حالة ازدواج لاختلاف لفهما، وإذا وجد هذين الإلكترونين في أوربتال ($1s$) فإن الأعداد الكمية (n)، (m_s)، (l)، (m_l) هي (1)، ($صفر$)، ($صفر$)، $(+\frac{1}{2})$ ، بالنسب لأحدهما، و(1)، ($صفر$)، ($صفر$)، $(-\frac{1}{2})$ بالنسبة للآخر، وبذلك يتضح أنه طبقاً لمبدأ باولي للاستثناء فإن الأوربتال الواحد لا يمكن أن يشغله أكثر من إلكترونين بحد أقصى.

ويوضح جدول (٢ - ٤) الأعداد الكمية الثلاث (n), (l), (m_l) للإلكترونات الموجودة في المستويات الأربعة الأولى لأي ذرة، وعند إضافة قيمة (m_s) مرتين لكل حالة من الحالات الموجودة في هذا الجدول (مرة +١/٢، ومرة -١/٢) نكون قد حصلنا على مجموع الأعداد الكمية الأربعة لكل إلكترون في هذه المستويات الأربعة.

جدول (٢ - ٤)
الحد الأقصى للإلكترونات في المستويات الفرعية
للمستويات الأربعة في أي ذرة

عدد الإلكترونات في المستوى n	عدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي	عدد الأوربتالات في كل مستوى فرعي	المستوى الفرعي
٢	٢	١	1s
٨	٢	١	2s
٨	٦	٣	2p
١٨	٢	١	3s
١٨	٦	٣	3p
١٨	١٠	٥	3d
٣٢	٢	١	4s
٣٢	٦	٣	4p
٣٢	١٠	٥	4d
٣٢	١٤	٧	4f

التركيب الإلكتروني "Electron Configuration"

تعرف الطريقة التي تتوزع بها الإلكترونات في ذرة ما بين أوربتالاتها بما يسمى التركيب الإلكتروني للذرة أو الهيئة الإلكترونية للذرة.

ويتم التركيب الإلكتروني للعناصر الثمانية عشر الأولى في الجدول الدوري باعتبار ذراتها في حالتها الأساسية وغير مثارة، بافتراض أن الإلكترونات تشغل المستويات الطاقة (n) بدءاً بالمستوى الأقل ثم المستوى الأعلى، كما يتم ترتيب الإلكترونات في المستوى الواحد نفسه طبقاً لزيادة العدد الكمي الجانبي (l).

أما بالنسبة للعناصر التي يزيد عددها الذري على ١٨، فإن ترتيب الإلكترونات بها يصبح أكثر تعقيداً وسيتم مناقشتها فيما بعد. وهناك طريقتان لبيان الترتيب الإلكتروني لأي ذرة تلخص إحداهما في رسم الأوربتالات "Orbital Diagram"، أما الثانية فيوضح فيها ما يعرف بالتعبير الإلكتروني "Electronic Notation" كما في جدول (٢-٥).

جدول (٢ - ٥)

التركيب الإلكتروني للعناصر العشرة الأولى في الجدول الدوري

التعبير الإلكتروني	رسم الأوربتالات					العنصر
	2P	2P	2P	2S	1S	
1S ¹				—	↑	₁ H
1S ²				—	↓↑	₂ He
1S ² 2S ¹				↑	↓↑	₃ Li
1S ² 2S ²				↓↑	↓↑	₄ Be
1S ² 2S ² 2P ¹			↑	↓↑	↓↑	₅ B
1S ² 2S ² 2P ²		↑	↑	↓↑	↓↑	₆ C
1S ² 2S ² 2P ³	↑	↑	↑	↓↑	↓↑	₇ N
1S ² 2S ² 2P ⁴	↑	↑	↓↑	↓↑	↓↑	₈ O
1S ² 2S ² 2P ⁵	↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	₉ F
1S ² 2S ² 2P ⁶	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	₁₀ Ne

ويلاحظ في طريقة رسم الأوربتالات أن كل أوربتال يمثل بخط أفقي (—)، في حين يمثل الإلكترون الذي يشغل هذا الأوربتال بسهم إلى أعلى (\uparrow) ليوضح اتجاه عدد اللف المغزلي، أو بسهم إلى أسفل (\downarrow) ليوضح اتجاه الإلكترون الآخر الذي يزدوج مع الإلكترون الأول في هذا الأوربتال ويكون عدده لفة في اتجاه معاكس له، أي أن (m_s) بالنسبة للإلكترون الأول ($+\frac{1}{2}$)، وبالنسبة للإلكترون الثاني ($-\frac{1}{2}$).

أما في طريقة التعبير الإلكتروني فتستخدم الرموز الدالة على الأوربتالات وهي (1s), (2s), (2p). إلخ لتمثيل المستويات الفرعية، مع إضافة رقم على يمين الجزء العلوي لها مثل (2p¹) للدلالة على عدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي.

ولو أننا بدأنا بذرة الهيدروجين فإن الإلكترون الموجود بها يشغل الأوربتال 1s حيث ($n=1$, $l=0$ صفر، $m_l=0$ صفر)، ويمكن تمثيل ذلك بوضع سهم فوق الخط الممثل لأوربتال (1s)، أو يعبر عنه بطريقة الترتيب الإلكتروني بالرمز (1s¹)، وبذلك يكون رمز ذرة الهليوم (1s²) مما يبين أن المستوى الأول قد ملئ تماماً ويكون الترتيب الإلكتروني لذرة الليثيوم هو (1s² 2s¹)، ولذرة البريليوم (1s² 2s²)، وبذلك يزدوج زوج من الإلكترونات في كل من الأوربتالين (1s)، و(2s). أما في حالة ذرة البورون - وبها خمسة إلكترونات - فيزدوج فيها إلكترونان في أوربتال (1s)، ويزدوج إلكترونان آخران في أوربتال (2s)، على حين يشغل الإلكترون الخامس أوربتال (2p)، وبذلك يصبح الترتيب الإلكتروني لذرة البورون (1s² 2s² 2p¹)، ويلاحظ أن أوربتالات 2p الثلاثة متساوية في طاقتها، ولكنها تختلف فقط في قيمة (m_l) ويمكن للإلكترون أن يشغل أي واحد منها.

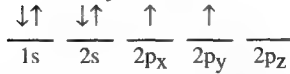
أما في حالة ذرة الكربون - وهي تحتوي على ستة إلكترونات - فما هو المكان الذي يمكن أن يشغله الإلكترون السادس في هذه الذرة حيث إن هناك أوربتال (2p_x) به مكان لإلكترون آخر، بالإضافة إلى أوربتالين خاليين في نفس المستوى وهما 2p_y و 2p_z. وتقدم لنا قاعدة "هوند" الإجابة على هذا السؤال.

قاعدة هوند "Hund's Rule of Maximum Multiplicity"

تنص هذه القاعدة على أن الإلكترونات تتوزع بين الأوربتالات المتساوية في الطاقة، أي المتواجدة في نفس المستوى الفرعي بطريقة خاصة بحيث تشغل الإلكترونات أوربتالات منفصلة أولاً قبل البدء في الأزواج داخل كل أوربتال، بشرط أن تكون أعدادها الكمية المغنطيسية متشابهة، أي أن إشارة هذه الأعداد متشابهة، ويكون لف كل منها حول محور في نفس الاتجاه.

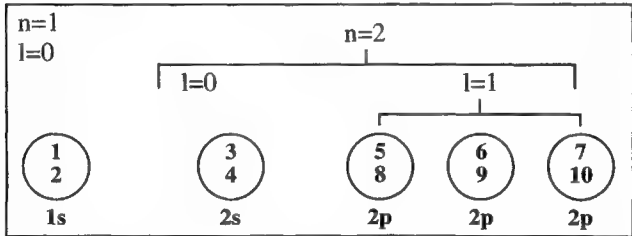
وبتطبيق هذه القاعدة على الإلكترون السادس في ذرة الكربون، نجد أن هذا الإلكترون سوف يشغل أحد أوربتالات 2p وحدة، ويمكن توضيح الترتيب الإلكتروني

لذرة الكربون بواسطة رسم الأوربتالات كما يلي:



ويتضح بذلك أنه طبقاً لقاعدة هوند يكون لف الإلكترونين في كل من $2p_y, 2p_x$ متشابهين، أي أن لهما نفس قيمة m_s وإشارتهما. ولا يبدو هذا بوضوح عند استخدام الترتيب الإلكتروني لذرة الكربون ($1s^2 2s^2 2p^2$) ولكن يمكن توضيح ذلك بكتابة هذا الترتيب كما يلي ($1s^2 2s^2 2p^1 2p^1$) للدلالة على أن إلكترونات p يشغل كل منها أوربتالاً وحده.

ويمكن تمثيل قاعدة هوند بشكل بياني كما في شكل (٢ - ٦) حيث تمثل الأوربتالات بدوائر مختلفة، وتوضح الأرقام الموجودة داخل كل دائرة طريقة ملء كل أوربتال أو الترتيب الذي تملأ به الإلكترونات كل أوربتال. وبما أن الإلكترونات تحمل شحنات سالبة وتميل إلى التنافر بعضها مع بعض عند وجودها معاً، فإنها تفضل الانتشار وشغل أوربتالات p بطريقة فردية قبل البدء في عملية الازدواج، ويوضح هذا الرسم توزيع الإلكترونات في البورون (٥)، والكربون (٦)، والنيتروجين (٧)، والأكسجين (٨)، والفلور (٩)، والنيون (١٠).



شكل (٢ - ٦)

شكل يوضح الترتيب الذي تملأ به الإلكترونات أوربتالات (s), (p) في الذرات

وتتمل الأوربتالات الخمسة للمستوى الفرعي (d)، والأوربتالات السبعة للمستوى الفرعي (f) بنفس هذه الطريقة، حيث تشغل الإلكترونات هذه الأوربتالات بطريقة فردية متتالية، إلى أن يتم شغل جميع الأوربتالات بإلكترونات مفردة، ثم تبدأ بعد ذلك عملية الازدواج، أي دخول إلكترون ثان في نفس الأوربتال بشرط اختلاف لف كل منهما عن الآخر، وجدير بالذكر أنه قد أمكن إثبات صحة قاعدة هوند بقياسات مغناطيسية.

وقد أمكن تعيين عدد الإلكترونات المفردة، أو غير المزدوجة في ذرة ما أو في أيون ما أو في أحد الجزيئات بقياس الخواص المغناطيسية لكل منها باستخدام مجال مغناطيسي، فإما أن تنجذب الذرة أو الأيون أو الجزيء إلى المجال المغناطيسي، وتسمى المادة عندئذ بأنها «بارامغناطيسية» "Paramagnetic"، وإما يحدث تنافر بينها وبين المجال المغناطيسي، وتعرف المادة عندئذ بأنها «ديامغناطيسية» "diamagnetic".

ويعتمد العزم المغناطيسي لمادة ما على عدد الإلكترونات غير المزدوجة الموجودة بالذرة، وهناك عاملان، يؤثران على الخاصية البارامغناطيسية للذرة وهما: لف الإلكترونات غير المزدوجة حول محورها، وحركة الأوربتالات التي تدور فيها هذه الإلكترونات، ويعد لف هذه الإلكترونات حول محورها هو أكبرها تأثيراً، وفي أغلب الأحيان يتم إهمال العامل الثاني وهو حركة الأوربتالات. وتعد المادة ديامغناطيسية إذا كانت الإلكترونات الموجودة بذراتها مزدوجة معاً في أوربتالاتها.

وتوجد خاصية مغناطيسية ثالثة لبعض المواد تعرف بالفرومغناطيسية "Ferromagnetic" مثل الموجودة بفلز الحديد، حيث تنجذب المادة بشدة إلى المجال المغناطيسي، وهي صورة من صور الخاصية البارامغناطيسية، ويتميز بها عدد قليل من المواد الصلبة فقط.

وبين جدول (٢-٧) التعبير الإلكتروني للأوربتالات الخارجية لذرات عناصر الدورات الثلاث الأولى في الجدول الدوري، مع ملاحظة أن أوربتالاتها الداخلية كاملة تماماً، ونلاحظ في هذا الجدول وجه الشبه بين الترتيب الإلكتروني بالنسبة لعناصر المجموعة الواحدة، ومثال ذلك أن عناصر المجموعة (IA) بذراتها إلكترون واحد يشغل الأوربتال الخارجي، وعناصر المجموعة (IIA) بذراتها إلكترونين في أوربتالها الخارجي، ويعزى التشابه في خواص عناصر كل مجموعة إلى التشابه في الترتيب الإلكتروني لذراتها.

(جدول ٢ - ٧)							
IA							
${}^1_1\text{H}$ $1s^1$	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	${}^2_2\text{He}$ $1s^2$
${}^3_3\text{Li}$ $2s^1$	${}^4_4\text{Be}$ $2s^2$	${}^5_5\text{B}$ $2s^2 2p^1$	${}^6_6\text{C}$ $2s^2 2p^2$	${}^7_7\text{N}$ $2s^2 2p^3$	${}^8_8\text{O}$ $2s^2 2p^4$	${}^9_9\text{F}$ $2s^2 2p^5$	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ $2s^2 2p^6$
${}^{11}_{11}\text{Na}$ $3s^1$	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ $3s^2$	${}^{13}_{13}\text{Al}$ $3s^2 3p^1$	${}^{14}_{14}\text{Si}$ $3s^2 3p^2$	${}^{15}_{15}\text{P}$ $3s^2 3p^3$	${}^{16}_{16}\text{S}$ $3s^2 3p^4$	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ $3s^2 3p^5$	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ $3s^2 3p^6$

الترتيب الإلكتروني للأوربتالات الخارجية في ذرات عناصر الدورات الثلاث الأولى في الجدول الدوري

وتسمى الأوربتالات الخارجية في هذه العناصر باسم أوربتالات التكافؤ، كما تعرف الإلكترونات الموجودة بها بالإلكترونات التكافؤ، ويصبح تكافؤ العنصر مساوياً لجميع الإلكترونات الموجودة بأوربتالات التكافؤ بغض النظر عن المستويات الفرعية. ويلاحظ أن عدد إلكترونات التكافؤ هو نفس رقم المجموعة بالنسبة لعناصر المجموعات (A). أما بالنسبة للغازات الخاملة (عناصر المجموعة صفر)، فيحتوي المدار الخارجي لذراتها على ثمانية إلكترونات، فيماعد الهليوم الذي يوجد بمدار ذرته الخارجي إلكترونين فقط.

ويتضح مما سبق أنه يمكن استنباط الترتيب الإلكتروني لأي ذرة من الذرات، فإذا بدأنا بذرة الهيدروجين نجد أن هناك إلكترونًا واحدًا بها يشغل الأوربتال (1s)، وعند إضافة إلكترون ثان نحصل على الترتيب الإلكتروني للعنصر الثاني وهو الهليوم (1s²)، ويمكن بهذا الأسلوب أن نتقل من عنصر إلى العنصر التالي له، وقد عرفت هذه الطريقة باسم العالم «باولي» الذي اقترحها وأطلق عليها اسم مبدأ البناء "Aufbau Principle".

وهناك حالات قليلة يعطي فيها مبدأ باولي نتائج غير مطابقة للواقع، ولكنها أخطاء بسيطة قد تنتج عن وضع إلكترون في غير موضعه الصحيح.

ومن الواضح أن كل إلكترون يضاف عند كتابة الترتيب الإلكتروني لابد وأن يشغل أوربتالاً تكون طاقته أصغر ما يمكن في نفس المستوى الفرعي، ومثال ذلك أنه بالنسبة لكل مستوى رئيسي وعدده الكمي (n)، فإن طاقة الأوربتالات فيه تزداد كالاتي:

$$s < p < d < f$$

فإذا كانت (n=3) مثلاً فإن أوربتال (3s) تكون طاقته أصغر من أوربتال (3p) وأوربتال (3p) طاقته أصغر من طاقة (3d) ومع ذلك فإنه في بعض الأحيان تتداخل طاقة الأوربتالات بعضها مع بعض، كما في حالة أوربتال (4s)، فطاقته أقل من طاقة (3d).

ويوضح الترتيب التالي طاقة الأوربتالات في المستويات المختلفة للذرات:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p$$

$$< 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

ومن الممكن استخدام الجدول الدوري لمعرفة الترتيب الإلكتروني للعناصر، فعناصر المجموعة الواحدة تتشابه في الترتيب الإلكتروني لأوربتالاتها الخارجية في

ذراتها، ويمكن تقسيم الجدول الدوري إلى عناصر مميزة لأوربتال (s) وتعرف باسم "S block"، وأخرى مميزة لأوربتال (p) وتسمى "P block" وثالثة مميزة لأوربتال (d) وتسمى "d block" ورابعة مميزة لأوربتال (f) وتسمى "F block".

ويقسم الجدول الدوري الحديث إلى مجموعات رأسية وإلى دورات أفقية، وتتكون الدورة الأولى من عنصرين فقط هما الهيدروجين والهيليوم، وكلاهما من عناصر "S block". وتبدأ الدورة الثانية كما في جدول (٥) بعنصر الليثيوم ($1s^2 2s^1$) ثم البريليوم ($1s^2 2s^2$) وتشغل الإلكتروناتهما أوربتال ($2s$)، أما بالنسبة للعناصر الستة التي تكمل الدورة الثانية من البورون ($1s^2 2s^2 2p^1$) حتى الغاز الخامل النيون ($1s^2 2s^2 2p^6$) فإن الإلكترونات تدخل في المستوى الفرعي (p). ويحدث نفس الشيء في عناصر الدورة الثالثة؛ فالعنصرين الأوليين في هذه الدورة يتبعان "S block" وهما الصوديوم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)، والمغنسيوم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$)، أما العناصر الستة الباقية من الألومنيوم ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$)، إلى الغاز الخامل الأرجون ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) فهي من عناصر "P block".

ويلاحظ أن أول تدخل بالنسبة لطاقة الأوربتالات يبدأ من عنصر البوتاسيوم ($Z=19$) وهو أول عنصر في الدورة الرابعة وترتيبه الإلكتروني ($3s^2 3p^6 4s^1$).... في مداراته الخارجية، وبذلك يكون المستوى الفرعي (3d) خالياً تماماً من الإلكترونات. ويحدث نفس الشيء بالنسبة لعنصر الكالسيوم ($Z=20$) فإن ترتيب الإلكترونات في مداراته الخارجية هو ($3s^2 3p^6 4s^2$)....، ويتضح من ذلك أن عنصري البوتاسيوم والكالسيوم يتبعان "S block".

وابتداءً من عنصر السكندريوم ($Z=21$) تبدأ الإلكترونات في ملء أوربتالات المستوى الفرعي (3d) ($3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$)... ويستمر ذلك حتى نصل إلى عنصر الزنك ($Z=30$) حيث تمتلئ كل أوربتالات (3d) ويصبح ترتيبه الإلكتروني ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$)، وتعرف هذه العناصر التي تمتلئ فيها أوربتالات المستوى الفرعي (3d) باسم «العناصر الانتقالية» حيث تدخل فيها الإلكترونات في المستوى الرئيسي ($n=3$) تحت المستوى ($n=4$). وتسمى العناصر التي تبدأ بعنصر السكندريوم وعدده الذري (٢١)، وتنتهي بالزنك وعدده الذري (٣٠) باسم السلسلة الأولى للعناصر الانتقالية، وتقع جميعها في المجموعة الفرعية (B) في الجدول الدوري للعناصر.

وابتداءً من عنصر الجاليوم ($Z=31$) يبدأ شغل المستوى الفرعي (4p) وترتيبه الإلكتروني ($3d^{10} 4s^2 4p^1$) حتى نصل إلى الغاز الخامل الكريبتون ($3d^{10} 4s^2 4p^6$).... وهناك ملاحظتان هامتان عند شغل أوربتالات عناصر هذه الدورة؛ فبالنسبة لعنصر الكروم ($Z=24$) نجد أن ترتيبه الإلكتروني طبقاً للقواعد يجب

أن يكون ($3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$...)، ولكن تبعاً للقاعدة القائلة بأن المستويات الفرعية (d) تكون أكثر ثباتاً عندما تكون خالية تماماً، أو عندما تكون نصف ممتلئة، أو ممتلئة تماماً بالإلكترونات، فإن هذا الترتيب الإلكتروني السابق لذرة الكروم يصبح أقل ثباتاً، ويتحول إلى الترتيب الإلكتروني الأكثر ثباتاً وهو ($3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$...)، وبفس هذا الأسلوب نجد أن الترتيب الإلكتروني للنحاس ($Z=29$) وهو ($3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$...) كما يجب أن يكون، ولكن طبقاً للقاعدة الخاصة بثبات المستوى الفرعي (d) فإن الترتيب الإلكتروني الأكثر ثباتاً للنحاس هو ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$...) وتمتلئ فيه أوربتالات (d) تماماً.

وتبدأ الدورة الخامسة في الجدول الدوري بعنصر الروبيديوم ($Z=37$) والترتيب الإلكتروني لأوربتالاته الخارجية هو ($4s^2 4p^6 5s^1$...) ويليه عنصر الإسترونشيوم ($Z=38$) وترتيبه ($4s^2 4s^6 5s^2$...) وبذلك فهما يتبعان "S block".

وتبدأ السلسلة الثانية للعناصر الانتقالية بدخول الإلكترونات في المستوى الفرعي (4d) وذلك ابتداءً من عنصر الإثريوم ($Z=39$) وترتيبه الإلكتروني ($4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$...) إلى عنصر الكادميوم ($Z=48$) وترتيبه الإلكتروني ($4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$...) ثم تبدأ العناصر الستة التالية للكادميوم، من عنصر الأنديم إلى عنصر الزينون في ملء أوربتالات المستوى الفرعي (5p). ويلاحظ أن أوربتالات المستوى الفرعي (4f) ما زالت خالية من الإلكترونات في هذه الدورة الخامسة.

وتحتوي الدورة السادسة على بعض التعقيدات الخاصة بتداخل الأوربتالات ويتبع العنصران الأولان بها وهما السيزيوم ($Z=55$) وترتيبه الإلكتروني هو ($4d^{10} 5s^2$...) ($5p^6 6s^1$)، والباريوم ($Z=56$) وترتيبه الإلكتروني هو ($4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$...) عناصر "S block"، ثم تبدأ الصعاب في بناء الأوربتالات؛ فيبدأ دخول أحد الإلكترونات التالية في أوربتال المستوى الفرعي (5d) لعنصر اللانثانوم، وهو بذلك عنصر انتقالي وعدده الذري ($Z=57$) وترتيبه الإلكتروني هو ($4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1$...) ($6s^2$) على حين يكون الترتيب الإلكتروني للعنصر التالي وهو السيريوم وعدده الذري ($Z=58$)، هو ($4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$...) وتبدأ بعد ذلك الأوربتالات السبعة في المستوى الفرعي (4f) في الامتلاء من السيريوم إلى الإيتريوم ($Z=70$)، وتسمى هذه العناصر باسم العناصر الانتقالية الداخلية "Inner Transition Elements".

وبعد أن ينتهي امتلاء المستوى الفرعي (4f) تبدأ الإلكترونات القادمة في ملء أوربتالات المستوى الفرعي (5d)، وبذلك فإن عنصر اللوتيسيوم ($Z=71$) له ترتيب إلكتروني في أوربتالاته الخارجية هو ($4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$)، وهذه هي السلسلة الثالثة من العناصر الانتقالية في الجدول الدوري، وهي تبدأ من عنصر

اللوتيسيوم ($Z=71$) وتنتهي بعنصر الزئبق ($Z=80$) وترتيبه الإلكتروني هو $(4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2)$ وتنتهي الدورة السادسة بامتلاء الأوربتالات الثلاثة التابعة للمستوى الفرعي ($6p$) للعناصر من العدد الذري ٨١ إلى العنصر الخامل وعدده الذري ٨٦.

وتعد الدورة السابعة في الجدول الدوري دورة غير مكتملة، وهي تشتمل على عناصر من صنع الإنسان، وهي تتبع نفس الأسلوب الذي رأيناه في ملء أوربتالات عناصر الدورة السادسة. وفي العنصرين ($Z=87$)، ($Z=88$) تضاف الإلكترونات إلى المستوى الفرعي ($7s$)، أما في العنصر الذي عدده الذري ٨٩ وهو الاكتينيوم فيدخل الإلكترون إلى المستوى الفرعي ($6d$). وتمثل العناصر من الثوريوم ($Z=90$) حتى اللورنسيوم ($Z=103$) السلسلة الثانية من العناصر الانتقالية الداخلية؛ حيث تدخل الإلكترونات في ذراتها في أوربتالات المستوى الفرعي ($5f$) حتى تمتلئ تماماً في العنصر ١٠٣.

وابتداءً من العناصر ذات العدد الذري ١٠٤، ١٠٥، ١٠٦؛ فإن الإلكترونات تدخل في أوربتالات المستوى الفرعي ($6d$) وبذلك فهي تعتبر كذلك عناصر انتقالية، وبصفة عامة؛ فإن الترتيب الإلكتروني الحقيقي لعناصر الدورة السابعة يحيد نسبيًا عن الترتيب الإلكتروني المتوقع من تطبيق مبدأ باولي للبناء (أوقاباو).

ولتحديد التركيب الإلكتروني لعنصر ما في الجدول الدوري؛ فإننا نبدأ بالهدروجين وبه إلكترون واحد، ثم نضيف إلكترونًا آخر حتى نصل إلى العنصر المطلوب معرفة ترتيبه الإلكتروني، فإذا أردنا مثلاً أن نكتب الترتيب الإلكتروني لعنصر التنجستن وعدده الذري ٧٤؛ فإن ترتيب الإلكترونات في الدورة الأولى في الجدول هو ($1s^2$)، والدورة الثانية ($2s^2 2p^6$)، والدورة الثالثة ($3s^2 3p^6$)، والدورة الرابعة ($4s^2 3d^{10} 4p^6$)، والدورة الخامسة ($5s^2 4d^{10} 5p^6$)، والدورة السادسة التي يوجد بها التنجستن تبدأ بترتيب ($6s^2$) لعنصري السيزيوم والباريوم، ثم يضاف أربعة عشر إلكترونًا للعناصر الانتقالية الداخلية ($4f^{14}$) وتنتهي بأوربتالات ($5d^4$) حيث التنجستن هو العنصر الرابع في السلسلة الثالثة للعناصر الانتقالية وله مستوى فرعي ($5d$)، وباستخدام القواعد السابقة يكون الترتيب الإلكتروني للتنجستن هو

$$(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2)$$

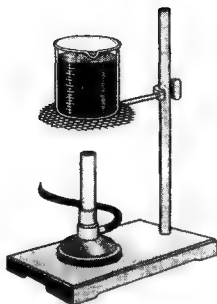
وقد لوحظ أن الترتيب الإلكتروني طبقاً لمبدأ البناء لبأولي لا يصلح أحياناً لتفسير بعض العمليات التي تفقد فيها إلكترونات مثل التآين، ومثال ذلك أن عنصر الحديد ترتيبه الإلكتروني هو ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$)، على حين أن الحديد المتآين ترتيبه هو ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$)، وبذلك فإن الحديد يفقد الإلكترونات من المستوى الفرعي ($4s$) رغم أن إلكترونات المستوى الفرعي ($3d$) هي

التي أضيفت في الآخر طبقاً لمبدأ البناء لباولي، وهي الأعلى طاقة، ويعتبر ترتيب طاقة الأوربتالات مختلفاً الذرات عنه في الأيونات.

وبصفة عامة؛ فإن الإلكترون الأول الذي تفقده الذرة عند تأينها هو الإلكترون الذي له أعلى قيمة لكل من (n) ، (l) ، ولذلك يفضل عند كتابة الترتيب الإلكتروني للذرة ما أن يكتب ذلك طبقاً لكل لزيادة قيمة (n) وليس على أي أساس نظري آخر.



الباب الثالث الجدول الدوري للعناصر



سبق أن استعرضنا في الباب السابق الترتيب الإلكتروني للذرات وكيف أدى أسلوب ملء الأوربتالات المختلفة بالإلكترونات إلى ترتيب العناصر فيما عرف بدورات أفقية، ومجموعات رأسية معطية بذلك ما سمي بالجدول الدوري الحديث للعناصر.

وسوف نستعرض في هذا الباب التسلسل التاريخي للجدول الدوري والخواص الدورية للعناصر كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل داخل المجموعة الواحدة، أو خلال الدورة الواحدة من اليسار إلى اليمين.

التسلسل التاريخي للجدول الدوري

ثمانيات نيولاندز:

في عام (١٨٦٤) اقترح العالم الإنجليزي "جون نيولاندز" J.A.R. "Newlands" أول تصور للترتيب الدوري للعناصر؛ حيث قام بترتيب العناصر المعروفة في ذلك الحين في صفوف أفقية يحتوي كل صف منها على سبعة عناصر مرتبة طبقاً للزيادة في كتلتها الذرية، وذلك طبقاً للجدول التالي (رقم ٣ - ١).

جدول (٣ - ١)

ترتيب نيولاندز للعناصر عام (١٨٦٤)

Li	Be	B	C	N	O	H F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	<u>Cr</u>	Ti	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co, Ni</u>
Cu	Zn	<u>Y</u>	<u>In</u>	As	Se	Br
Rb	Sr	<u>La, Co</u>	Zr	Nb, <u>Mo</u>	<u>Ru, Rh</u>	<u>Pd</u>
Ag	Cd	<u>U</u>	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba					

* العناصر الموضوع أسفلها خط ليست في أماكنها الحقيقية الحالية

وقد بين «نيولاندز» أن العنصر الثامن في هذا الترتيب له خواص كيميائية مشابهة إلى حد كبير للعنصر الأول، وأطلق على هذه الظاهرة اسم «قانون الثمانيات» "Law of Octaves". وقد قوبل هذا الجدول بالاستهزاء من زملائه من العلماء في الجمعية الكيميائية بلندن، ورفضوا نشر البحث الخاص بذلك.

وبعد فترة وجيزة من وضع «نيولاندز» لقانون الثمانيات، وعلى وجه التحديد في عام (١٨٦٩) اقترح العالم الروسي «ديميتري مندليف» "Mendeleev" أسلوباً جديداً للترتيب الدوري للعناصر ووضع لذلك جدولاً سمي بجدول مندليف الدوري كما في جدول (٣ - ٢).

وقد قوبل جدول مندليف بشيء من الارتياح. وإذا تساءلنا عن سبب رفض جدول نيولاندز وقبول جدول مندليف نجد أن العناصر من الهيدروجين (H) إلى الكالسيوم (Ca) في جدول نيولاندز متماشية تماماً مع التشابه المتدرج للخواص، ثم تبدأ بعد ذلك عدة مشاكل وإذا اعتبرنا (R) رمزاً للفلز فإننا نجد أن الكروم (Cr) والالومنيوم (Al) يكونان أكاسيد تركيبها (R_2O_3) وبذلك يوضع الكروم ووزنه الذري ٥٢؛ قبل التيتانيوم ووزنه الذري ٤٨. كذلك نجد أن الحديد (Fe) لا يشبه الأكسجين (O) في

الجدول الدوري لمندلييف (١٨٧١)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
H							
Li	Be	B	C	N	O	F	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe,Co,Ni
Cu	Zn	-	-	As	Se	Br	Ru,Rh,Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba						

خواصه الكيميائية، ويضاف إلى ذلك أن كلاً من الكوبلت (Co) والنيكل (Ni) لا يشابهان في خواصهما مع الهالوجينات.

وقد كان مندلييف على قدر كبير من الذكاء؛ فقد ترك عدة فراغات بعد عنصر الكالسيوم، وتوقع أن تكتشف عناصر جديدة فيما بعد يمكن أن تملأ هذه الفراغات، يضاف إلى ذلك أنه توقع بعض هذه العناصر طبقاً لموقعها في المجموعة الواحدة، وقد تحقق ذلك فيما بعد، وكان دليل مندلييف في ترتيبه الدوري هو أكاسيد كل مجموعة وتركيبها الكيميائي بالإضافة إلى كتلتها الذرية.

جدول لوثرماير

في عام (١٨٦٨) اقترح العالم الألماني «لوثر ماير» "Lothar Meyer" ترتيب العناصر المعروفة في ذلك الوقت، وعددها ٥٦ عنصراً، في جدول دوري، ونشر معه رسوماً بيانية توضح خواص كل عنصر مثل حجم الجرام جزئي (الحجم المولاري) وارتباطه بالأوزان الذرية لكل عنصر. وقد نشر «ماير» أعماله في عام (١٨٧٠) دون أن يعلم ما قام به مندلييف في نفس هذا المجال. وفي عام (١٨٨٢) استحق العالمان مشاركة جائزة «ديفي» "Davy Medal" وهي أعلى وسام استحقاق تمنحه الجمعية الملكية البريطانية. وبعد ذلك بخمس سنوات، أي في عام (١٨٨٧)، قامت الجمعية الملكية بمنح نفس هذه الجائزة إلى العالم الإنجليزي نيلاندز.

الجدول الدوري الحديث وجدول مندليف

عندما تكلمنا في الباب السابق عن الترتيب الإلكتروني لذرات العناصر؛ كان لزاماً علينا أن نستعرض من خلاله ما سمي بالجدول الدوري الحديث الذي رتب فيه العناصر على أساس أعدادها الذرية، وذلك خلافاً لما اتبعه كل من نيولاندز وماير ومندليف الذين استخدموا الأوزان الذرية في وضع جداولهم الدورية.

وإذا نظرنا إلى جدول مندليف نجد أن هناك ثلاث حالات وضعت فيها بعض العناصر في غير موضعها إذا قورنت بالجدول الدوري الحديث. وهذه العناصر هي الأرجون (Ar) ووزنه الذري (39.95)، الذي وضع قبل البوتاسيوم (K) وكتلته الذرية (39.10) وحدة ذرية. كذلك وضع الكوبلت (Co) وكتلته الذرية (58.93) قبل النيكل (Ni) وكتلته الذرية (58.69) أما الحالة الثالثة فهي وضع التلوريوم (Te) وكتلته الذرية (127.60)، قبل اليود (I) وكتلته الذرية (126.90) وحدة ذرية.

ولقد وضعت هذه العناصر في جدول مندليف طبقاً لخواصها الكيميائية، ولكن أوزانها الذرية لم تكن متماشية مع التدرج في الأوزان الذرية الذي وضع على أساسه جدول مندليف.

ولقد توصل إلى حل هذه المشكلة عالم إنجليزي شاب هو "هنري موزلي" Henry Moseley عام (1914)، وهو أحد تلاميذ العالم المشهور "رزفورد"، وكان «موزلي» يدرس خواص العناصر الإشعاعية خاصة انبعاث أشعة إكس منها عند اصطدامها بالكترونات عالية الطاقة. وقد لاحظ «موزلي» أنه عند رسم علاقة بيانية بين الجذر التربيعي لتردد أشعة إكس ($\sqrt{\nu}$) المنبعثة وبين الكتلة الذرية للعناصر، أعطت خطاً مستقيماً تقريباً، على حين كانت هناك ثلاثة أزواج من العناصر جاءت نتائجها بعيدة نسبياً عن هذا الخط المستقيم، وهذه العناصر هي: الأرجون، والبوتاسيوم، والكوبلت، والنيكل، والتلوريوم، واليود.

وعندما قام موزلي برسم العلاقة البيانية بين الجذر التربيعي لتردد أشعة إكس وبين العدد الذري للعناصر؛ حصل على خط مستقيم ليس به أي حيود من أي عنصر.

وبذلك يكون موزلي قد وضع أن الذي يحدد طبيعة أشعة إكس المنبعثة من كل عنصر هو الشحنة الموجودة على نواة ذلك العنصر، وهو ما نسميه اليوم بالعدد الذري للعنصر.

وقد تبين منذ ذلك الحين أن القانون الدوري ينص على أن خواص العناصر الكيميائية دالة دورية للعدد الذري لهذه العناصر، وبذلك أصبح الجدول الدوري الحديث مرتباً طبقاً لزيادة في الأعداد الذرية للعناصر، وهو ما شاهدناه في الباب السابق عند الكتابة عن الترتيب الإلكتروني لذرات مختلف العناصر والذي لاحظناه فيه ما يلي:

١ - تسمى الأعمدة الرأسية للعناصر في الجدول باسم المجموعات .

٢ - تسمى الصفوف الأفقية للعناصر في الجدول باسم الدورات .

وتعطى كل مجموعة رقماً محدداً يكتب في أعلى كل عمود رأسي، وللأسف الشديد فإنه منذ زمن مندليف حتى الآن لم يحدث اتفاق بين العلماء بشكل قاطع على عملية الترقيم . وقد تم حديثاً جداً الاتفاق من خلال الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية "International Union of Pure and Applied Chemistry" {IUPAC} على هذا الترقيم، وأوصى بترقيم الثمانية عشر مجموعة ترقيمياً تصاعدياً من اليسار إلى اليمين بدءاً برقم واحد ومنتهاً برقم ثمانية عشر (انظر الجدول الدوري المرفق)، إلا أن هذا التقسيم الجديد لم يلقَ قبولاً لدى كثير من العلماء بالمقارنة بالترقيم القديم المعروف للجميع والذي يقسم الجدول الدوري إلى ثماني مجموعات رئيسية . وقد وضعت مجموعتان من هذه المجموعات الثمانية في الجدول تحت الأرقام اللاتينية (I, II, III...)، اثنتان منهما في أقصى اليسار، والستة الأخرى على يمين الجدول، ووضعت بينهما عشر مجموعات (من ٣ - ١٢) تشتمل على العناصر الانتقالية، كما يوجد أسفل الجدول دورتين يمثلان مجموعتي عناصر اللانثانيدات "Lanthanides" وهي العناصر التي تشغل نفس الموضع في الجدول مع عنصر اللانثانوم (La) وعدده الذري (٥٧)، وهي أربعة عشر عنصراً تبدأ باللانثانوم (٥٧) وتنتهي بالإيتريوم (٧٠)، أما المجموعة الثانية فهي عناصر الاكتينيدات "Actinides" وهي تشغل نفس الموضع في الجدول مع عنصر الاكتينيوم (٨٩) وعددها أربعة عشر عنصراً تنتهي بعنصر النولوم (١٠٢) .

الجدول الدوري للعناصر

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453	1454	1455	1456	1457	1458	1459	1460	1461	1462	1463	1464	1465	1466	1467	1468	1469	1470	1471	1472	1473	1474	1475	1476	1477	1478	1479	1480	1481	1482	1483	1484	1485	1486	1487	1488	1489	14
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	----

العلاقة بين الجدول الدوري والترتيب الإلكتروني

يمكن الاستعانة بالجدول الدوري للعناصر في كتابة الترتيب الإلكتروني للمدارات الخارجية لأي عنصر من العناصر، وخاصة بالنسبة لعناصر المجموعات الرئيسية وهي كما يلي:

المجموعة	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨
الترتيب الإلكتروني للمدار الخارجي	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6

حيث (n) تمثل رقم المجموعة الذي يقع فيها العنصر، ويعني ذلك أن (n) تساوي واحد للدورة الأولى (H, He)، ($2=n$) للدورة الثانية (Li→Ne) وهكذا، ويلاحظ أن قيمة (n) هي نفسها العدد الكمي الرئيسي لأعلى مستوى طاقة مشغول في هذه الدورة.

ومن المعروف أن الجدول الدوري يستخدم في إيجاد علاقة بين خواص العناصر المختلفة طبقاً لترتيبها في هذا الجدول، وفيما يلي بعض الخواص الهامة والدورية للعناصر كما يمكن استنباطها من الجدول الدوري:

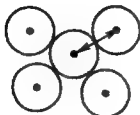
دورية خواص العناصر في الجدول الدوري

١ - نصف قطر الذرة:

اتضح لنا من الباب السابق أن تحديد حجم الذرة ليس موضوعاً سهلاً المنال؛ خاصة في ضوء النظرية الموجية لشروندنجر، وفكرة السحابة الإلكترونية حيث لا يوجد تحديد واضح لحدود كل مستوى من المستويات التي قد يشغلها الإلكترون حول النواة، ومع ذلك يمكن الحديث عما يسمى بنصف قطر الذرة باعتبارها كروية الشكل.

وقد تم التعارف على اعتبار نصف قطر الذرة بأنه يساوي نصف قيمة المسافة بين أقرب ذرتين في أي مادة ما. ومثال ذلك أن نصف قطر ذرة الكلور هو نصف المسافة التي تصل بين نواتي ذرتين متجاورتين من ذرات الكلور، والمسافة التي تفصل هاتين النواتين = ١٩٨ نانومتر، وعلى ذلك فإن نصف قطر ذرة الكلور = $\frac{0.198}{2}$ نانومتر.

وكذلك نصف قطر ذرة النحاس هو نصف المسافة بين نواتي ذرتين متلامستين من ذرات النحاس ويساوي ١٧٧٥ نانومتر.



نصف قطر ذرة النحاس =

$$0.1775 \text{ نانومتر} = \frac{0.255}{2}$$



نصف قطر ذرة الكلور =

$$0.099 \text{ نانومتر} = \frac{0.198}{2}$$

وبالنسبة لنصف قطر الذرة لعناصر المجموعات الرئيسية يلاحظ ما يلي:

أ - يقل نصف القطر كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة في الجدول الدوري.

ب - يزداد نصف القطر كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة في الجدول الدوري.

ويمكن تفسير ذلك في ضوء ما نسميه بالشحنة النووية المؤثرة (Z_{eff}) "Effective Nuclear Charge" للإلكترون الخارجي في الذرة، وتحدد قيمة (Z_{eff}) لأي إلكترون العلاقة التالية:

$$Z_{\text{eff}} = Z^-$$

حيث (Z) هي الشحنة النووية الحقيقية، وتساوي العدد الذري، في حين تمثل Z^- عدد الإلكترونات الداخلية في جميع مستويات الطاقة، وهذه الإلكترونات تحجب الإلكترون الخارجي عن النواة، فتقلل بذلك من قوة الجذب بين شحنة النواة الموجبة، وبين الشحنة السالبة لهذا الإلكترون، ويتضح ذلك من الأمثلة الثلاثة التالية لعناصر الصوديوم والمغنسيوم والألومنيوم.

العنصر	الترتيب الإلكتروني	Z	عدد الإلكترونات الداخلية	قيمة Z_{eff} التقريبية
$_{11}\text{Na}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	11	$10 = 6 + 2 + 2$	$1 = 11 - 10$
$_{12}\text{Mg}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	12	$10 = 6 + 2 + 2$	$2 = 12 - 10$
$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	13	$10 = 6 + 2 + 2$	$3 = 13 - 10$

ويتضح من ذلك أن قيمة الشحنة النووية المؤثرة (Z_{eff}) تزداد كلما انتقلنا في الدورة الواحدة في الجدول الدوري من اليسار إلى اليمين، ويؤدي ذلك إلى زيادة قوة التجاذب بين الإلكترونات الخارجية وبين نواة الذرة مما يؤدي إلى تقليل قيمة نصف قطر هذه الذرة كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة.

وعندما نتنقل من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة من الجدول الدوري نجد أن قيمة (Z_{eff}) تظل ثابتة تقريباً، ومثال ذلك أن قيمة (Z_{eff}) تظل ثابتة تقريباً بالنسبة لعناصر المجموعة الأولى في الجدول الدوري، وعلى ذلك فإن قيمة (Z_{eff}) المؤثرة على الإلكترون الخارجي في ذرات العناصر القلوية Li, Na, K, Rb, Cs ، هي نفس قيمتها بالنسبة للإلكترون ذرة الهيدروجين. أما السبب في زيادة نصف قطر الذرات عندما نتنقل من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة فهو زيادة المسافة بين الإلكترون الخارجي وبين النواة كلما ازداد العدد الكمي الرئيسي (n) كما سبق شرحه في الباب السابق. وينبغي على ذلك أن نصف قطر الذرة يزداد من الليثيوم ($2s$ electron) إلى الصوديوم ($3s$ electron) إلى البوتاسيوم ($4s$ electron) وهكذا.

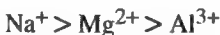
وبنفس هذا المنطق يتم تفسير سلوك المجموعات الأخرى في الجدول الدوري والذي يوضحه شكل (٣ - ١) فنجد دائماً أن نصف القطر يقل من اليسار إلى اليمين، ويزداد من أعلى إلى أسفل.

٢ - نصف القطر الأيوني:

يوضح شكل (٣-١) أنصاف أقطار أيونات عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري، حيث توجد الكاتيونات على الجانب الأيسر وتوجد الأنيونات على الجانب الأيمن، وينطبق نفس التفسير الخاص بأنصاف أقطار الذرات على أنصاف أقطار الأيونات حيث يزداد نصف قطر الأيون (كاتيون أو أنيون) كلما انتقلنا في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل، أي أن أنصاف أقطار الفلزات القلوية يمكن ترتيبها كما يلي:











































على حين تقل قيمة نصف قطر الأيون كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، أي أن:

























وعند مقارنة نصف قطر الأيون بنصف قطر الذرة التي اشتق منها الأيون؛ نجد أن

أنصاف أقطار الذرات (نانومتر)

Atomic radii (nm)							
1	2	3	4	5	6	7	8
 0.152	 0.111	 0.088	 0.077	 0.070	 0.066	 0.064	 0.05
 0.186	 0.160	 0.145	 0.117	 0.110	 0.104	 0.099	 0.094
 0.231	 0.197	 0.122	 0.122	 0.121	 0.117	 0.114	 0.109
 0.244	 0.215	 0.162	 0.140	 0.141	 0.137	 0.135	 0.130
 0.262	 0.217	 0.171	 0.175	 0.146	 0.165	 0.165	 0.140

أنصاف أقطار الأيونات (نانومتر)

 0.060	 0.031		 0.140	 0.136
 0.095	 0.065	 0.050	 0.184	 0.181
 0.133	 0.099	 0.062	 0.198	 0.195
 0.148	 0.113	 0.081	 0.221	 0.216
 0.169	 0.135	 0.095		

شكل (٣ - ١)

أنصاف أقطار عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري
وكذلك أنصاف أقطار أيوناتها

الأيونات الموجبة (الكاتيونات) يكون نصف قطرها أصغر من نصف قطر الذرة غير المتأينة، ومثال ذلك أن نصف قطر كاتيون الصوديوم $\text{Na}^+ = 0.95 \text{ ر. نانومتر}$ ، وهو أصغر من نصف قطر ذرة الصوديوم $\text{Na} = 1.86 \text{ ر. نانومتر}$.

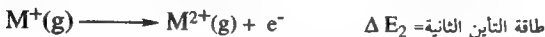
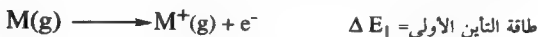
أما بالنسبة للأيونات السالبة (الأنيونات) فيكون نصف قطر الأيون أكبر من نصف قطر الذرة غير المتأينة، ومثال ذلك فإن نصف قطر أنيون الكلور $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ ر. نانومتر}$ ، وهو أكبر من نصف قطر ذرة الكلور $\text{Cl} = 0.99 \text{ ر. نانومتر}$.

ويتضح من ذلك أن الأنيونات تكون دائماً أكبر حجماً من الكاتيونات الواقعة في نفس الدورة في الجدول الدوري، فنجد أن $\text{Cl}^- = 1.81 \text{ ر. نانومتر}$ و $\text{Na}^+ = 0.95 \text{ ر. نانومتر}$ ، أي أن أيون الكلور يصل حجمه إلى ضعف حجم أيون الصوديوم تقريباً، ولذلك فإن مركب كلوريد الصوديوم وهو مركب أيوني تشغل الأنيونات أكبر جزء من تشكيله البلوري.

ويمكن تفسير صغر نصف قطر الكاتيون عند نصف قطر الذرة غير المتأينة بأن الإلكترونات الخارجية في الكاتيون تنجذب أكثر إلى البروتونات الموجودة بالنواة عما يحدث في حالة الذرة المتعادلة. أما في حالة الأنيونات فإن وجود إلكترونات زائدة تزيد من التنافر بين الإلكترونات الخارجية مما يتسبب في زيادة نصف قطر الأنيون.

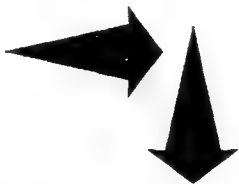
٣ - طاقة التأين "Ionization Energy"

تعد طاقة التأين مقياساً لمدى صعوبة انتزاع إلكترون من ذرة ما، وهي تعرف على أنها الطاقة الممتصة واللازمة لإحداث التأين. ومن المتعارف عليه أنه في حالة امتصاص طاقة بواسطة نظام ما؛ فإن علامة هذه الطاقة تكون موجبة، أما عند انطلاق الطاقة من هذا النظام فإن علامتها تكون سالبة، وبذلك فإن طاقة التأين لأي ذرة تكون دائماً موجبة الإشارة ويرمز لها بالرمز (ΔE_n) حيث (n) تمثل عدد الإلكترونات التي أزيلت بعد التأين أي ١، ٢، ٣. وعند إزالة أكثر من إلكترون من الذرة تكون لدينا طاقة تأين أولى (ΔE_1) ، وطاقة تأين ثانية (ΔE_2) وهكذا، ومثال ذلك طاقة التأين لعنصر (M) يمكن تمثيلها على الوجه التالي:



ويتضح من هذه المعادلات أن التأين يحدث لذرة العنصر في صورته الغازية (g). ويوضح شكل (٣ - ٢) طاقة تأين عناصر المجموعة الرئيسية بالجدول الدوري، ويتبين منه أن طاقة التأين تزداد كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة،

على حين تقل طاقة التأين كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، ويلاحظ أن سلوك طاقة التأين في كل من الدورة أو المجموعة هو عكس سلوك نصف قطر الذرة، أي أنه كلما صغر حجم الذرة كانت طاقة التأين كبيرة، وهذا وضع طبيعي؛ لأن إلكترونات الذرة الصغيرة تكون أكثر انجذاباً نحو النواة مما يجعل من الصعب إلى حد ما إزالة إلكترون منها واحتياج ذلك إلى طاقة كبيرة.



شكل (٣-٢)

طاقة تأين عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري

1	2	3	4	5	6	7	8
Li 520	Be 900	B 801	C 1086	N 1402	O 1314	H 1312	He 2372
Na 496	Mg 738	Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1520
K 419	Ca 590	Ga 579	Ge 762	As 944	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	In 558	Sn 709	Sb 832	Te 869	I 1009	Xe 1170
Cs 376	Ba 503	Ti 589	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1037

مثال: إذا وجدت ثلاثة عناصر في الجدول الدوري وهي A, B, C، وكانت توجد في هذا الجدول في مربع منه بالشكل التالي:

B	C
A	

وضح ما يلي:

- ١ - أي من هذه العناصر له (i) أكبر نصف قطر ذري؟
- (ii) أصغر نصف قطر ذري؟
- (iii) أكبر طاقة تأين؟
- (iv) أصغر طاقة تأين؟

الحل: ١ - (i) A له أكبر نصف قطر ذري.

(ii) C له أصغر نصف قطر ذري.

ب - (iii) C له أكبر طاقة تأين.

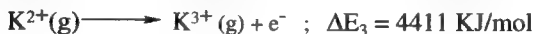
(iv) A له أصغر طاقة تأين.

مثال: قارن بين كل من نصف القطر الذري، وطاقة التأين الأولى لكل من الكالسيوم (Ca) والروبيديوم (Rb).

الحل: الروبيديوم له نصف قطر ذري أكبر، وله طاقة تأين أصغر من الكالسيوم.

ومن المعروف أن طاقة التأين (ΔE_1) وبذلك تكون طاقة التأين الثالثة (ΔE_3) أعلى من كل منهما.

ويمكن مشاهدة ذلك من قيم ΔE_1 ، ΔE_2 ، ΔE_3 للبتاسيوم K:



ويسهل تفسير هذه القيم حيث إنه كلما زادت الشحنة الموجبة على الأيون زاد التجاذب بين نواته وبين الإلكترونات، وبالتالي يقل حجم الأيون ويصبح إخراج إلكترون آخر منه أكثر صعوبة فتزداد طاقة التأين.

ويوضح جدول (٣ - ١) طاقة التأين المتتابع ΔE_1 ، ΔE_2 ، ΔE_3 ، معبراً عنها بالكيلوجول لكل مول، لأربعة عناصر بالجدول الدوري، وهي البوتاسيوم، والكالسيوم، والحديد، والنحاس.

جدول (٣ - ١)

KJ/mol العنصر	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
$_{19}\text{K}$	419	<u>3051</u>	<u>4411</u>
$_{20}\text{Ca}$	590	1145	4912
$_{26}\text{Fe}$	759	1561	2957
$_{29}\text{Cu}$	746	1958	3554

ويلاحظ ارتفاع قيم ΔE_2 ، ΔE_3 الموضوع أسفلها خط (في حالة البوتاسيوم) عن بقية القيم الأخرى في هذا الجدول لصعوبة إزالة إلكترون آخر من أيون البوتاسيوم (K^+)؛ لأن تركيبه الإلكتروني بعد إزالة إلكترون واحد من الذرة يصبح مماثلاً لتركيب الغاز الخامل الموجود بنفس دورة الجدول الدوري، وهو ترتيب إلكتروني عالي الثبات.

الميل الإلكتروني "Electron Affinity"

يعبر عن الميل الإلكتروني بأنه التغير في الطاقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة ما وهي في حالتها الغازية لتتحول إلى أيون سالب.



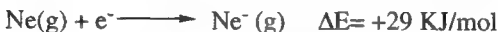
ويوضح جدول (٣ - ٢) قيم الميل الإلكتروني (ΔE) لبعض ذرات اللافلزات معبراً عنها بالكيلوجول لكل مول.

جدول (٣ - ٢)

رقم المجموعة					
3	4	5	6	7	8
B -23	C -123	N 0	O -142	F -332	Ne +29
	Si -120	P -74	S -200	Cl -348	Ar +35
	Ge -116	As -77	Se -195	Br -324	Kr +39
		Sb -101	Te -190	I -295	Xe +41

ويلاحظ أن قيم (ΔE) تكون أكثر سالبة كلما كان الأيون المتكون أكثر ثباتاً كما في حالة الهالوجينات؛ لأنها جميعاً تكون أيونات سالبة عالية الثبات؛ لأن هذه الأيونات الناتجة منها تناظر في ترتيبها الإلكتروني الترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة التي تليها في نفس الدورة في الجدول الدوري.

ويصبح الوضع على النقيض من ذلك تماماً عند إضافة إلكترون إلى أي غاز خامل مثل النيون (Ne)؛ لأن ذرة النيون بها عشرة إلكترونات ($1s^2 2s^2 2p^6$) وهو ما يمثل ترتيباً إلكترونياً ثابتاً إلى حد كبير، وعند إضافة إلكترون إليها تعطي أيوناً سالباً (Ne^-) به إحدى عشر إلكترونًا وهو ترتيب غير ثابت أو غير مستقر، ويستدعي ذلك امتصاص قدر من الطاقة، لإحداث ذلك كما يلي:



ويتبين مما سبق أنه يمكن إيجاد علاقة بين الميل الإلكتروني وبين نصف القطر الذري لعناصر الجدول الدوري، حيث إنه يمكن تصور أنه كلما صغر نصف قطر الذرة كان التجاذب بين نواتها وبين الإلكترونات أكبر وأقوى، ورتب على ذلك أن ميل مثل هذه الذرة للإلكترونات يصبح أكبر وله إشارة سالبة، على حين أن الذرة ذات القطر أو نصف القطر الكبير سيكون ميلها الإلكتروني أقل سالبة، وهناك استثناءات كثيرة لهذه القاعدة، ومثال ذلك أن ذرة التروجين لها ميل إلكتروني أقل من ذرة الكربون رغم أن ذرة التروجين، أصغر منها حجمًا. وقد تم تفسير هذه الظاهرة في ضوء ثبات ذرة التروجين حيث إن المستوى الفرعي (p) في الذرة نصف مملوء مما يجعل إضافة إلكترون إليها أكثر صعوبة كما هو واضح من المعادلة التالية:



الخاصية الفلزية واللافلزية

يمكن تقسيم الجدول الدوري إلى فلزات ولا فلزات، وبذلك يمكن التعرف على الخاصية الفلزية أو اللافلزية لأي عنصر من موقعه في الجدول الدوري، ولكن يجب أولاً أن نحدد الفرق بين ما هو فلز وما هو لا فلز، وما هي خصائص كل منهما وعلاقة هذه الخصائص بتركيب كل منها.

لو أننا رسمنا خطأً متعرجاً على هيئة درجات السلم يبدأ من أقصى اليسار في الجدول الدوري وينزل إلى أسفل ناحية اليمين؛ فإن هذا الخط يفصل ما بين الفلزات واللافلزات الموجودة في الجدول؛ حيث تقع الفلزات على يسار هذا الخط وأسفله، وتقع اللافلزات على يمين هذا الخط وفي أعلاه. ويمكن القول بأن الفلزات هي:

أولاً: جميع عناصر المجموعة الأولى باستثناء الهيدروجين، وجميع عناصر المجموعة الثانية، وكذلك عناصر المجموعة الثالثة باستثناء البورون.

ثانياً: جميع العناصر الانتقالية.

ثالثاً: العناصر الموجودة على يمين العناصر الانتقالية في المجموعة الثالثة، وهي الجاليوم (Ga) والأنديموم (In) والثاليوم (Tl) وكذلك في المجموعة الرابعة وهي القصدير (Sn) والرصاص (Pb) ومن المجموعة الخامسة البزموت (Bi)، وتسمى هذه العناصر باسم فلزات ما بعد العناصر الانتقالية.

رابعاً: اللانثانيدات والأكتينيدات.

وأهم ما يميز الفلزات أنها جميعاً في حالتها الصلبة في درجات الحرارة العادية (عند ٢٥°س) فيما عدا فلز الزئبق الذي ينصهر عند - ٤٠°س سليزيوس.

أما اللافلزات وهي التي توجد أعلى الخط المتعرج السابق وعلى يمينه فنصفها تقريباً يوجد في الحالة الغازية عند درجة ٢٥ سليزيوس وتحت الضغط الجوي المعتاد، باستثناء البروم الذي يكون سائلاً في درجات الحرارة العادية، أما باقي اللافلزات فيوجد في الحالة الصلبة.

ويوجد نحو ٢٠ لا فلز من بينها الغازات الخاملة، ويوجد على طول الخط المتدرج السابق بعض العناصر التي يصعب تقسيمها أو وضعها في إحدى المجموعتين السابقتين؛ لأنها تتميز بصفات مشتركة بين صفات هاتين المجموعتين، وهذه العناصر هي:

Boron	Silicon	Germanium	Arsenic	Antimony	Tellurium
B	Si	Ge	As	Sb	Te
البورون	السليكون	الجرمانيوم	الزرنيخ	الأتيمون	التلوريوم

ويطلق على هذه العناصر عادة اسم «أشباه الفلزات» "Metalloids" وبعض منها مثل السليكون والجرمانيوم شبه موصلة للكهرباء، وتستخدم في الحاسبات الآلية وفي الخلايا الشمسية.

ويمكن القول بصفة عامة بأن الخاصية الفلزية تقل كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، وإذا أخذنا مثلاً لذلك الدورة الثالثة في الجدول الدوري؛ نجد أنها تبدأ بثلاثة عناصر فلزية خالصة وهي الصوديوم والمغنسيوم والألومنيوم، ثم نجد بعد ذلك عنصر السليكون الذي يعد من أشباه الفلزات، يليه بعد ذلك أربعة لا فلزات وهي الفوسفور والكبريت والكلور والأرجون.

ونلاحظ أيضاً أن الخاصية الفلزية تزداد كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة، وإذا أخذنا مثلاً لذلك المجموعة الرابعة نجد أنها تبدأ من أعلى بـ فلز وهو عنصر الكربون، ويوجد أسفل منه عنصري السليكون والجرمانيوم وهما من أشباه الفلزات، ثم نجد أسفلهما عنصري القصدير والرصاص ولهما خواص فلزية خاصة.

الخواص الفيزيائية للفلزات

أهم الخواص المميزة للفلزات هي ما يلي:

١ - التوصيل الكهربائي العالي:

تعد قيم التوصيل الكهربائي للفلزات أكبر بمئات المرات من توصيل اللافلزات، ويعد فلز الفضة أكبر موصل جيد للتيار الكهربائي، ولكن نظراً لأنه من الفلزات النفيسة أو الثمينة فهو لا يستعمل في هذا الغرض إلا نادراً، ويقترب النحاس من الفضة في قيمة توصيله للكهرباء، ولذلك فهو يستخدم عادة في صنع الأسلاك الكهربائية، ويعتبر الزئبق كذلك من الموصلات الجيدة للكهرباء.

٢ - التوصيل الحراري العالي:

تعد الفلزات من أهم الموصلات للحرارة، وذلك فهي تستخدم في صنع أواني الطهي، على حين تستخدم اللافلزات في صنع أيدي هذه الأواني؛ لأنها ضعيفة التوصيل الحراري.

٣ - سهولة السحب والطرق:

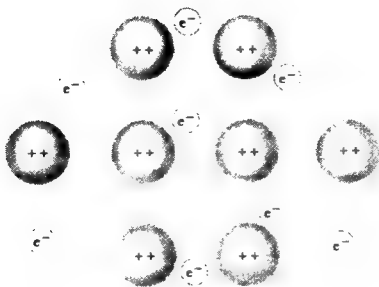
يسهل سحب الفلزات على هيئة أسلاك، كما يسهل طرقها على هيئة صفائح رقيقة جداً.

٤ - شدة اللمعان:

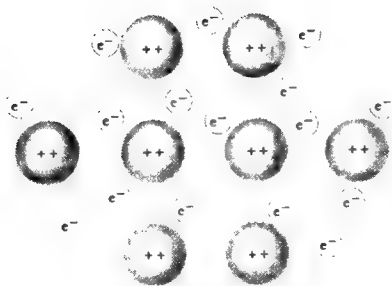
تتميز الفلزات بسطحها اللامع الذي يعكس الضوء مثل الذهب والبلاتين والنحاس وغيرها.

الرابطة الفلزية "Metallic Bond"

أمكن تفسير الخواص المميزة للفلزات في ضوء تركيب ذري معين تكون فيه بعض إلكترونات ذراتها شبه متحركة أو سباحة وغير تابعة لأي أيون موجب بعينه، ويطلق العلماء على هذا النموذج اسم «البحر الإلكتروني» "Electron Sea Model"، وفيه تكون الأيونات الموجبة مصفوفة في صفوف خاصة، وتسمح الإلكترونات فيما بينها دون ارتباط واضح ودون أن تكون تابعة لأي أيون من هذه الأيونات، ويبين شكل (٣-٣) صورة هذا النموذج في كل من فلزي الصوديوم والمغنسيوم.



(I)

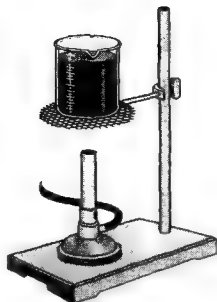


(ب)

شكل (٣ = ٣)

نموذج البحر الإلكتروني للرابطة الفلزية
في فلز الصوديوم (I) وفلز المغنسيوم (ب)

الباب الرابع الروابط التساهمية "Covalent Bonds"



سبق أن أشرنا من قبل إلى ما يسمى بالمركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم NaCl ، حيث تجذب الشحنات المضادة على أيوناتها (Cl^- , Na^+) بعضها البعض بقوة إلكتروستاتيكية قوية وهي تعرف باسم الرابطة الأيونية.

أما القوى التي تربط بين ذرات اللافلزات بعضها ببعض في الجزيئات ثنائية الذرة أو متعددة الذرات فهي تختلف اختلافاً واضحاً عن الروابط الأيونية، وتسمى عادة باسم الروابط التساهمية. وتكون الرابطة التساهمية من زوج من الإلكترونات تشترك في تقديمه الذرتان المكونتان للرابطة، ومثال ذلك جزيء الهيدروجين H_2 ويمكن كتابته ($\text{H} : \text{H}$) حيث تمثل كل نقطة أحد الإلكترونات، كما يمكن كتابتها على الوجه التالي ($\text{H} - \text{H}$) حيث يمثل الخط الأفقي الرابطة التساهمية.

طبيعة الروابط التساهمية

لا تعني كتابتنا للرابطة التساهمية على هيئة نقطتين أو على هيئة خط يصل بين الذرتين أن الإلكترونين المكونين لهذه الرابطة ثابتين في مكان ما بين نواتي هاتين الذرتين، ولكن الصورة الأكثر قرباً من الحقيقة هي أنهما يكونان سحابة إلكترونية حول نواتي الهيدروجين كما في الشكل (٤ - ١)، ويمكن لهما أن يتواجدا في أي لحظة في أماكن مختلفة حول النواتين؛ إلا أن الأكثر

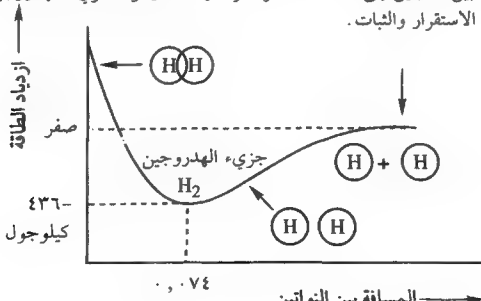
احتمالاً هو تواجدهما بين النواتين، أي أن الكثافة الإلكترونية تكون أعلى ما يمكن في هذه المنطقة عنها في الأطراف البعيدة للجزيء.



شكل (٤ - ١)

والسؤال الذي كان دائماً ما يخالغ أذهان العلماء؛ هو كيف تؤدي مشاركة إلكترونين بين نواتي ذرتي الهيدروجين إلى زيادة ثباتهما عن حالة وجودهما منفصلتين كل منهما عن الأخرى؟! وخاصة أنه قد وجد أن طاقة جزيء الهيدروجين تقل بنحو ٤٣٦ كيلوجول عن طاقة ذرتي الهيدروجين المنفصلتين.

وقد جاء الرد على هذا التساؤل على أيدي عالمي الفيزياء «هايتلر ولسندون» "W.A. Heitler & T. Lindon" عام (١٩٢٧) وذلك عندما قاما باستخدام ميكانيكا الكم في حساب الطاقة اللازمة لارتباط ذرتي الهيدروجين معاً على هيئة جزيء كدالة للمسافة بينهما. ويوضح شكل (٤ - ٢) العلاقة بين الطاقة وبين المسافة بين نواتي الذرتين، ويتضح منه أنه عندما تكون الذرتان بعيدتان عن بعضهما البعض بمسافة كبيرة نسبياً فإنه لا يوجد بينهما أي تجاذب أو تنافر، ولكن عندما تقل المسافة بين الذرتين يبدأ بينهما شيء من التجاذب إلى أن تصل الطاقة إلى أدنى قيمة لها عندما تصل المسافة بين الذرتين إلى ٠,٠٧٤ نانومتر، وعندها يكون جزيء الهيدروجين في أعلى حالات الاستقرار والثبات.



شكل (٢ - ٤)

ويبقى لنا أن نسأل: ما هي أسباب وجود هذه النهاية الصغرى للطاقة عند اقتراب الذرتين إلى هذه المسافة (٠.٠٧٤ نانومتر)؟! وللإجابة على هذا السؤال يجب أن نأخذ في الاعتبار العاملين التاليين.

١ - عند اقتراب ذرتي الهيدروجين من بعضهما البعض فإن إلكترون أحدهما سوف يجذب إلى نواة الذرة الأخرى، وترتب على ذلك نقصان واضح في الطاقة الإلكترونية استاتيكية مما يؤدي إلى ثبات واستقرار النظام، رغم أن طاقة الحركة ستزداد نتيجة لسرعة دوران الإلكترون، إلا أن هذه الزيادة تكون أقل بكثير من النقص في الطاقة الإلكترونية استاتيكية، وعندما يزداد الاقتراب بين الذرتين فإن التنافر بين الجسيمات المتشابهة، أي بين الإلكترون والإلكترون، وبين البروتون والبروتون يبدأ في الزيادة، ويتضح من ذلك أن الطاقة تبدأ أولاً في النقصان عند بداية اقتراب الذرتين ثم تبدأ بعدها في الزيادة نتيجة لحدوث التنافر المذكور أعلاه، أي أن هذه العملية تمر بنهاية صغرى وهي قيمة طاقة ثابت الجزيء عندما تكون المسافة بين نواتي الذرتين هي ٠.٠٧٤ نانومتر.

٢ - بالنسبة لجزيء الهيدروجين لا يمكن إغفال تأثير الإلكترونات على نواتي الذرتين، ويتضح ذلك عند تطبيق معادلة شرودنجر على جزيء الهيدروجين آخذين في الاعتبار أنه يمكن لكل إلكترون أن يدور في فلك بروتون الذرة الأخرى المكونة للجزيء، وبالتالي يحدث تداخل بين أوربتالات الذرتين، وقد وجد أن ذلك يحدث طبقاً لمعادلة شرودنجر عند نفس المسافة المشار إليها في شكل (٤ - ٢).

وقد أمكن تطبيق هذه الحسابات نفسها على جزيئات أكبر من جزيء الهيدروجين، مع استخدام بعض الطرق التقريبية العددية بسبب صعوبة حل معادلة شرودنجر في مثل هذه الحالات.

مركبات لويس وقاعدة الثمانية "The Octet Rule"

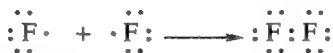
كانت فكرة الرابطة التساهمية من اقتراح عالم الكيمياء الفيزيائية الأمريكي "لويس" "G.N. Lewis" عام (١٩١٦)، فقد بين أن الترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة هو سبب ثباتها واستقرارها وعدم ميلها للتفاعل.

وقد اقترح "لويس" أن ذرات العناصر الأخرى يمكن أن تحصل على تركيب مشابه للترتيب الإلكتروني للغازات الخاملة وذلك بمشاركة الإلكترونات بين ذراتها، ومثال ذلك جزيء الهيدروجين ..



ويمكن اعتبار أن زوج الإلكترونات المكون للرابطة التساهمية يشغل أوربتال ($1s$) لكل ذرة من ذرات الهيدروجين المكونة للجزيء، وبذلك تكون كل ذرة منهما لها ترتيب إلكتروني مماثل لترتيب أقرب الغازات الخاملة لها وهو الهليوم ($1s^2$).

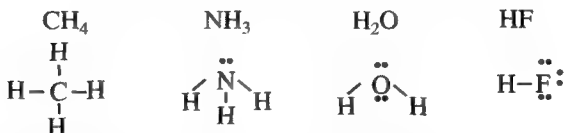
وقد تم تطبيق هذه الفكرة على جزيئات بسيطة أخرى لبعض اللافلزات مثل جزيء الفلور (F_2) حيث إن الترتيب الإلكتروني لذرة الفلور هو $1s^2 2s^2 2p^5$ ، أي أن بها سبعة إلكترونات في مستوى الطاقة الرئيسي الخارجي ($n=2$) وهي الإلكترونات التي تسمى بالإلكترونات التكافؤ، ويمكن تمثيل الإلكترونات الخارجية لذرة الفلور على هيئة نقط حول رمز العنصر، وعند اتحاد ذرتي فلور لتكوين جزيء الفلور نحصل على ما يلي:



ويتضح بذلك أن كل ذرة فلور قد أصبحت محاطة بثمانية إلكترونات نتيجة للمشاركة بينهما؛ وبذلك أصبح ترتيبها الإلكتروني في جزيء الفلور ($1s^2 2s^2 2p^6$) وهو ترتيب مشابه للترتيب الإلكتروني للغاز الخامل النيون (Ne)، وبعد ذلك تفسيراً جيداً لثبات جزيء الفلور الثنائي (F_2) بدلاً من جزيئات أخرى مثل (F_3) أو (F_4)، ويسمى الشكل السابق لجزيء الفلور باسم «ترتيب لويس» $:F:F:$.

ويتضح من ذلك أنه عند كتابة مركبات لويس يكتفى باستخدام الإلكترونات الخارجية للذرات المشاركة في تكوين الرابطة، وهي تمثل رقم المجموعة في الجدول الدوري التي توجد بها كل ذرة، ويوضح جدول (٤ - ١) مركبات لويس لبعض ذرات عناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري.

ويلاحظ في مركبات لويس أن الخط الواصل بين ذرتين يعني الرابطة التساهمية، على حين تمثل أزواج الإلكترونات غير المشاركة بنقط فقط، ومثال ذلك الروابط بين الهيدروجين وكل من ذرات الكربون والنيتروجين والأكسجين والفلور.



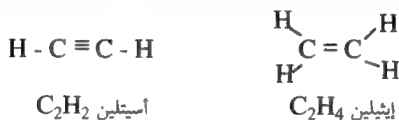
ومن الملاحظ أنه في كل هذه الحالات تحاط الذرة المركزية بثمانية إلكترونات، ويمكن للذرات المترابطة أن تشترك فيما بينها بأكثر من زوج من الإلكترونات كما في

جدول (٤ - ١)

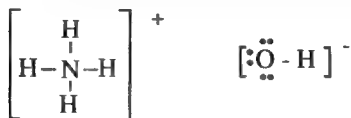
مركبات لويس لبعض الذرات

تركييب لويس	عدد إلكترونات التكافؤ	الترتيب الإلكتروني الخارجي	رقم المجموعة
$\text{H}\cdot$	١	ns^1	١
$\cdot\text{Be}\cdot$	٢	ns^2	٢
$\cdot\text{B}\cdot$	٣	ns^2np^1	٣
$\cdot\text{C}\cdot$	٤	ns^2np^2	٤
$\cdot\text{N}\cdot$	٥	ns^2np^3	٥
$\cdot\text{O}\cdot$	٦	ns^2np^4	٦
$\cdot\text{F}\cdot$	٧	ns^2np^5	٧
$\cdot\text{Ne}\cdot$	٨	ns^2np^6	٨

حالة الرابطة الثنائية التي تشترك فيها ذرتان بزوجين من الإلكترونات، أو الرابطة الثلاثية التي تشترك فيها ذرتان بثلاثة أزواج من الإلكترونات، ومثال ذلك الإيثيلين والأسيتيلين على الترتيب.



ومن أكثر الذرات التي ترتبط فيما بينها بروابط متعددة هي ذرات الكربون والأكسجين والستروجين والكبريت، ويمكن كتابة تركيب لويس لبعض الأيونات مثل أيون الهيدروكسيد (OH^-) أو أيون الأمونيوم (NH_4^+) كما يلي:



وفي كلتا هاتين الحالتين نجد أن ذرة الهيدروجين ترتبط بذرة اللافلز (O أو N) برابطة تساهمية، ويوجد حول ذرة كل لا فلز ثمانية إلكترونات، وفي حالة أيون الهيدروكسيد (OH^-) نجد أن عدد هذه الإلكترونات يزيد عن الترتيب الإلكتروني لذرة الأكسجين بالإلكترون واحد، ولذلك يعبر عن ذلك بالإشارة السالبة، أما في حالة أيون الأمونيوم؛ فإننا نجد أن ذرة التتروجين محاطة بثمانية إلكترونات، في حين أنه كان لا بد أن يوجد تسعة إلكترونات (خمس منها من ذرة الستروجين وأربعة منها من ذرات الهيدروجين الأربعة)، ولذلك نضع على هذا الأيون إشارة موجبة (NH_4^+).

ويتضح من هذه الأمثلة أن الذرات المرتبطة بروابط تساهمية تميل إلى تكوين مركبات لها ترتيب إلكتروني مشابه للغازات الخاملة القريبة منها، وتعرف هذه القاعدة باسم قاعدة الثمانية "Octet Rule"، ويستثنى من ذلك ذرة الهيدروجين التي تكون ترتيباً إلكترونياً في مركباتها شبيهاً بترتيب الهليوم، حيث يوجد بأوربتال (s) إلكترونين فقط، وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح كيفية كتابة تراكيب لويس:

مثال: ارسم تركيب لويس لكل من:

- (i) أيون الهيبوكلوريت OCl^- .
- (ii) الكحول الميثيلي CH_3OH .
- (iii) أيون السليكات SiO_4^{4-} .

الحل:

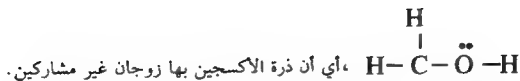
(i) يقع الأكسجين في المجموعة السادسة ∴ إلكترونات تكافؤه = 6.

ويقع الكلور في المجموعة السابعة ∴ إلكترونات تكافؤه = 7.

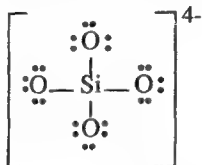
وبما أن الأيون يحمل شحنة سالبة فإن عدد الإلكترونات الموجودة به يزيد على حاصل جمع إلكترونات التكافؤ، أي $6 + 7 + 1 = 14$ إلكترونًا، وبما أن الرابطة التساهمية بها إلكترونين فقط إذاً



(ii) يحسب عدد إلكترونات التكافؤ في الكحول الميثيلي على أساس أربعة إلكترونات للكربون، وستة إلكترونات للأكسجين، وإلكترون واحد من كل ذرة هيدروجين، أي $4 + 6 + (1 \times 4) = 14$ إلكترونًا، ونظرًا لأن ذرات الهيدروجين أحادية التكافؤ فهي دائمًا ما تكون في أطراف الجزيء وبذلك يصبح تركيب لويس للكحول الميثيلي كما يلي:



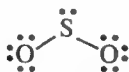
(iii) في حالة أيون السليكات (SiO_4^{4-}) فإن عدد إلكترونات التكافؤ يساوي $32 = 4 + (4 \times 6) + 4$ إلكترونًا، وفي هذه الحالة يكون السليكون هو الذرة المركزية ومحاطة بثمانية إلكترونات تكافؤية وبذلك يتبقى لنا ٢٤ إلكترونًا توزع على ذرات الأكسجين بواقع ستة إلكترونات لكل ذرة كما يلي:



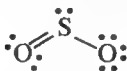
مثال: ارسم مركبات لويس لما يلي:



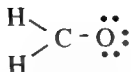
الحل: أ - بالنسبة لمركب SO_2 فإن الذرات الثلاثة المكونة للجزيء تقع في المجموعة السادسة ∴ عدد إلكترونات التكافؤ $= 6 \times 3 = 18$ إلكترونًا، وتكون ذرة الكبريت هي الذرة المركزية، وعند توزيع ٦ إلكترونات لكل ذرة أكسجين وأربعة إلكترونات لرابطين تساهميتين بين الكبريت والأكسجين يصبح الهيكل العام للمركب كما يلي:



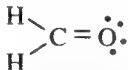
ولكن هذا الترتيب يترك ذرة الكبريت محاطة بستة إلكترونات فقط، وطبقًا لقاعدة الثمانية فإن إلكترونين من الإلكترونات غير المشاركة الموجودة على إحدى ذرات الأكسجين ينتقلان لتكوين رابطة ثنائية مع الكبريت ويصبح تركيب لويس كما يلي:



ب - عدد إلكترونات التكافؤ الإجمالي $= 2 + 6 + 4 = 12$ إلكترونًا ويعطي ذلك الهيكل العام.



وكما في المثال السابق ترى أن ذرة الكربون محاطة بستة إلكترونات فقط (من ثلاث روابط تساهمية)، ولذلك يصبح تركيب لويس للفورمالدهيد كما يلي:



ج - في حالة جزيء النتروجين (N_2) فإن عدد إلكترونات التكافؤ يساوي $5 \times 2 = 10$ إلكترونات، وعند كتابة الهيكل العام للجزيء كما يلي $\text{N} - \text{N}$ نجد أنه يتبقى من إلكترونات التكافؤ $10 - 2 = 8$ إلكترونات يمكن توزيعها على ذرتي النتروجين كما يلي:



ولكن هذا يخالف قاعدة الثمانية ولذلك لا بد أن ذرتي النتروجين تشتركان في ستة إلكترونات عن طريق ثلاث روابط تساهمية كما يلي:

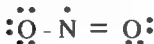


الحيود عن قاعدة الثمانية:

هناك بعض الأمثلة التي تشذ أو تشذ عن قاعدة الثمانية من بينها بعض المركبات التي يكون فيها عدد إلكترونات التكافؤ فردياً مثل أكسيد النيتريك (NO) وثنائي أكسيد النتروجين (NO_2). وفي حالة (NO) يكون عدد إلكترونات التكافؤ ($5 + 6 = 11$)، وبذلك يصعب كتابة تركيب لويس لهذا المركب مع تحقيق قاعدة الثمانية للذرات المشاركة في تكوينه، ولذلك يوجد هذا المركب على هيئة هجين "Hybrid" بين صورتين في حالة رنين إلكتروني معاً "Resonance" وهما:



وينطبق نفس الشيء على مركب (NO_2)؛ لأن عدد إلكترونات التكافؤ به يساوي $5 + (2 \times 6) = 17$ إلكترونًا؛ ولذلك فهو يوجد أيضاً على هيئة هجين بين عدة صور أهمها:



وهناك أمثلة أخرى لا تتحقق فيها قاعدة الثمانية مثل فلوريد البريليوم (BeF_2)، وفلوريد البورون (BF_3) وتكتب تراكيب لويس لها كما يلي:



ويلاحظ أن الذرة المركزية فيهما بها عدد من إلكترونات التكافؤ أقل من ثمانية. وهناك أمثلة أخرى يحيط بالذرة المركزية فيها عدد أكبر من ثمانية إلكترونات كما في حالة خامس كلوريد الفوسفور (PCl_5)، وسادس فلوريد الكبريت (SF_6) وتركيب لويس لكل منها كما يلي:



خواص الروابط التساهمية:-

هناك ثلاثة خواص تعد من أهم خواص الروابط التساهمية هي: قطبية الرابطة "Bond Polarity"، وطول الرابطة، وطاقة الرابطة أو قوتها "Bond Strength"، وتمثل قطبية الرابطة كيفية توزيع إلكترونات الرابطة بين الذرتين المرتبطتين، على حين يمثل طول الرابطة المسافة التي تفصل هاتين الذرتين، أما قوة الرابطة فهي تعد مقياساً للطاقة اللازمة لكسر هذه الرابطة.

قطبية الرابطة:

توصف الرابطة بأنها غير قطبية عندما تكون هذه الرابطة بين ذرتين متشابهتين كما في حالة جزيئات H_2 ، F_2 ، Cl_2 ؛ لأن الذرات المتشابهة تتساوى في ميلها للإلكترونات أي للشحنات السالبة. أما عندما تكون الرابطة بين ذرتين مختلفتين كما في حالة جزيء HF فإن توزيع إلكترونات الرابطة يختلف في هذه الحالة عن الحالات السابقة، فتتجذب إلكترونات الرابطة قليلاً نحو ذرة الفلور وبعيداً عن ذرة الهيدروجين، أي أن كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور تكون أكبر منها حول ذرة الهيدروجين، وتعرف الروابط التي لا تتوزع فيها السحابة الإلكترونية بانتظام حول الذرتين المكونتين للرابطة باسم الروابط القطبية.

ونظراً لاختلاف الذرات غير المتشابهة في ميلها للإلكترونات؛ فإن الروابط التساهمية بين هذه الذرات غير المتشابهة تكون دائماً روابط قطبية، وعادة ما تحمل الذرة ذات الميل الأكبر للإلكترونات شحنة جزئية سالبة مثل ذرة الفلور في جزيء HF، على حين تحمل الذرة التي يكون ميلها للإلكترونات أقل، مثل ذرة الهيدروجين، شحنة جزئية موجبة، ويمكن كتابة جزيء HF كما يلي:



وتعتمد قطبية الرابطة على الفرق في السالبية الكهربائية للذرتين المكونتين للرابطة.

السالبية الكهربائية "Electronegativity":

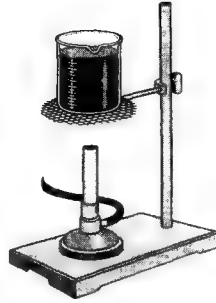
السالبية الكهربائية هي عبارة عن ميل الذرة لاجتذاب الإلكترونات، وهي خاصية طبيعية في بعض العناصر، وتزداد السالبية الكهربائية للعناصر في الجدول الدوري كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين في الدورة الواحدة، كما أنها تقل كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة. ويمكن حساب قيم السالبية الكهربائية بعدة طرق؛ وإحدى هذه الطرق هي طاقة الرابطة، وعادة ما يعطي كل عنصر رقماً يتراوح بين ٤ لأعلى سالبية كهربائية كما في الفلور، وبين ٠,٧ لأقل سالبية كهربائية كما في السيزيوم.

وتعتمد قطبية الرابطة كما سبق ذكره، على الفرق في السالبية الكهربائية للذرتين المكونتين للرابطة، وكلما كان هذا الفرق كبيراً زادت نسبة القطبية في الرابطة التساهمية، ومثال ذلك أنه يمكن حساب نسبة القطبية في الرابطة التساهمية لكل من (H-F)، (C-H) بحساب الفرق في السالبية الكهربائية بين الذرات المكونة للرابطة وهي كما يلي:

$C = ٢,٥$ ، $H = ٢,١$ ، $F = ٤$ ، وبذلك يكون الفرق في السالبية الكهربائية للرابطة (C-H) هو $٢,٥ - ٢,١ = ٠,٤$ ، في حين أنه يساوي $٢,١ - ٠,٩ = ١,٢$ بالنسبة للرابطة (H-F)، وبذلك تكون قطبية الرابطة (C-H) أقل من قطبية الرابطة (H-F).

ولاحظ أنه في حالة الرابطة التساهمية غير القطبية تشترك الذرتان المكونتان للرابطة بالتساوي في إلكتروناتها، أما في حالة الرابطة الأيونية فإن الإلكترونات تنتقل تماماً من ذرة إلى أخرى، وبذلك يمكن القول بأن الرابطة التساهمية القطبية تعتبر وسطاً بين هاتين الحالتين وأن بها نسبة من الخواص الأيونية، ولهذا تحمل الذرات المكونة لها شحنات جزئية سالبة وشحنات جزئية موجبة ويرمز لها بالرمز δ^- ، δ^+ .

الباب الخامس التركيب الجزيئي Molecular Structure



بينما فيما سبق كيفية رسم مركبات لويس التي توزع فيها إلكترونات التكافؤ على هيئة ثمانيات حول كل ذرة من الذرات في الجزيء، ولكن تبقى لدينا عدة تساؤلات؛ أهمها:

١ - ما هو شكل الجزيء؟ بمعنى أين تقع الذرات في الفراغ بالنسبة لبعضها البعض؟ وتتطلب الإجابة على هذا السؤال معرفة الزوايا التي تفصل بين الذرات الجانبية والذرة المركزية في مركب لويس لتحديد الاتجاهات التي تشغلها هذه الذرات.

٢ - ما هي الطريقة التي تتوزع بها إلكترونات التكافؤ على الأوربتالات المختلفة؟ وما هي أشكال هذه الأوربتالات؟ وما هو الترتيب الذي اتبع في ملئها بهذه الإلكترونات؟ وللإجابة على هذا السؤال يلزم اتباع واحد من أسلوبين اثنين؛ يعرف أحدهما باسم «نموذج رابطة التكافؤ» "Valence Bond Model"، ويعرف الآخر باسم «نموذج الأوربتال الجزيئي» "Molecular Orbital Model".

الشكل الهندسي للجزيئات "Molecular Geometry"

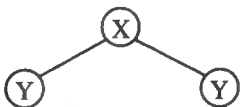
يمكن تحديد الشكل الهندسي لجزيء ثنائي الذرة مثل (Cl_2) أو (HCl) بسخط مستقيم يربط بين الذرتين كما يلي:



ولكن الأمر يصبح أكثر تعقيداً عند التعامل مع جزيئات بها أكثر من ذرتين؛ لأنه يصبح عندئذ من الضروري أن نحدد الزوايا التي تفصل هذه الذرات ويطلق عليها اسم «زاوية الرابطة» "Bond Angle"، وإذا أخذنا مثلاً لذلك جزيئاً من النوع (XY_2) حيث تمثل (X) الذرة المركزية؛ نجد أنه قد يمكن تمثيل هذا الجزيء بسخط مستقيم يربط بين الذرات الثلاثة تكون فيه زاوية الرابطة (180°) كما يلي:



أو يمكن تمثيله بترتيب غير خطي تكون فيه زاوية الرابطة أقل من (180°) كما في الشكل التالي:



ويمكن التعرف على الشكل الهندسي لجزيئات مادة ما في حالتها الغازية بقياس طيف امتصاصها خاصة في الأشعة تحت الحمراء أو في منطقة الميكروويف، ويظهر طيف الامتصاص في هاتين المنطقتين نتيجة اهتزاز الجزيء أو دورانه الحر وهو في حالته الغازية. كذلك يمكن قياس كل من طول الرابطة وزاويتها من خلال نفس هذه القياسات الطيفية.

وهناك طريقة أخرى يمكن استخدامها في تعيين الشكل الهندسي للجزيء، وهو في حالته الغازية، وهي تعرف باسم "Electron Diffraction" (التشتت أو الانكسار الإلكتروني)، ويتم فيها إطلاق شعاع من الإلكترونات ذات الطاقة العالية

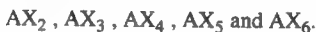
التي تصل إلى نحو مليون كيلوجول لكل مول، خلال الغاز المراد تعيين شكل جزيئه الهندسي؛ فيحدث تشتت لشعاع الإلكترونات، ومنه يمكن ببعض الحسابات تعيين شكل جزيء هذا الغاز، ويمكن أيضاً استخدام طريقة أخرى تعرف باسم تشتت أشعة إكس "X-ray Diffraction" وتستخدم فيها عينات صلبة من المادة.

وبالرغم من إمكان استخدام هذه الطرق المعملية لتعرف الشكل الهندسي لجزيء ما، إلا أننا في كثير من الحالات يمكن التنبؤ بذلك بطريقة نظرية تعرف باسم «التنافر بين أزواج إلكترونات التكافؤ» "Valenec Shell Electron - pair Repulsion" [VSEPR]، وهي الطريقة التي اقترحها العالمان «سيدجويك» "Sidgwick"، و«باول» "Powell" عام (١٩٤٠)، ومقتضاها أن السحابة الإلكترونية لأي زوج من الإلكترونات المكونة لرابطة تنافر مع السحابة الإلكترونية للرابطة الأخرى، وتحاول أن تأخذ موقعاً بعيداً عنها في الفراغ.

وسنحاول فيما يلي تطبيق هذا النموذج (VSEPR Model) على بعض الجزيئات البسيطة وبعض الأيونات متعددة الذرات التي تصل فيها أعداد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية إلى ستة أزواج.

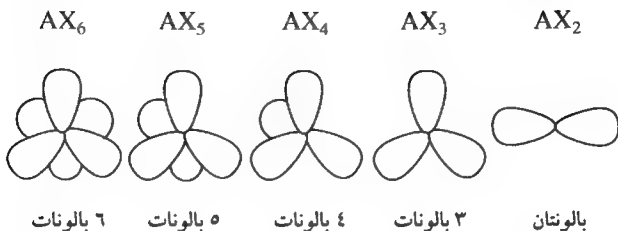
الأشكال الهندسية لجزيئات بها ٢ - ٦ أزواج من الإلكترونات

إذا رمزنا للذرة المركزية في جزيء ما بالرمز (A)، وكانت تحيط بها من ٢ - ٦ أزواج من الإلكترونات التي تكون روابط تساهمية مع ذرات أخرى يرمز لها بالرمز (X)؛ فإن هذه الجزيئات تصبح:

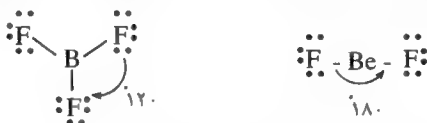


مع الأخذ في الاعتبار أن هذه الجزيئات لا توجد بها أزواج من الإلكترونات غير المشاركة.

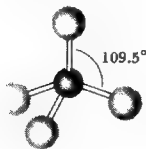
وإذا تصورنا أن الحيز الذي تشغله أزواج الإلكترونات في الفراغ، أي السحابات الإلكترونية الممثلة لها تشبه البالونات؛ فإن هذه البالونات سوف تحيط بالذرة المركزية بالشكل التالي، مع ملاحظة أن كلاً منها يحاول الابتعاد عن الأخرى ما أمكن ذلك.



وتمثل هذه الأشكال التي تحيط بها بالونتان أو ٣ بالونات (أي زوجان إلى ثلاثة أزواج من الإلكترونات بعض المركبات التي لا يكتمل فيها عدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية إلى ثمانية إلكترونات مثل جزيئات (BeF_2) ، و (BF_3) التي سبق ذكرها عند الكتابة عن مركبات لويس.

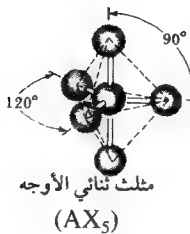


ويلاحظ أنه في حالة مركب (BF_2) تكون أزواج الإلكترونات بعيدة عن بعض إلى أقصى حد، وبذلك تصبح الزاوية بينها ١٨٠، أي أن الجزيء يصبح جزيئاً خطياً "Linear"، أما بالنسبة لمركب (BF_3) فإن الأزواج الإلكترونية الثلاثة التي تربط ذرات الفلور بذرة البورون يتبعد بعضها عن بعض إلى أقصى حد وتصبح الزاوية بينها ١٢٠، وبذلك تشغل ذرات الفلور أركان مثلث متساوي الساقين، ويصبح الجزيء مسطحاً "Planar"، أي أن الذرات الأربعة المكونة للمركب تقع جميعاً في نفس المستوى.



هرم رباعي الأوجه
(AX_4)

وعندما تكون الذرة المركزية متحدة بأربع ذرات كما في (AX_4)؛ فإن أزواج الإلكترونات المكونة للروابط تباعد عن بعضها البعض بنفس الأسلوب، وتتجه نحو أركان هرم رباعي الأوجه "tetrahedron"، وتكون الزوايا التي تفصل هذه الروابط متساوية ١٠٩.٥°، ومن أمثلة هذا الترتيب الفراغي أيونات (NH_4^+) ، و (SO_4^{2-}) ، وعدد من المركبات العضوية مثل الميثان (CH_4) .

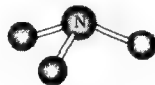
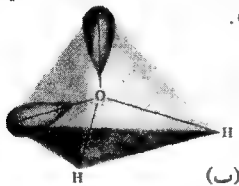


أما بالنسبة للجزيئات الأخرى مثل (AX_5) و (AX_6) ؛ فإنه يحدث امتداد لقاعدة الثمانيات كما في حالة PCl_5 ، وفي هذه الحالة تتجه الروابط إلى أركان مثلث ثنائي الهرم "Triangular Bipyramid" وهما عبارة عن هرمين ثلاثي الأوجه يشتركان في نفس القاعدة، وتوزع ثلاث ذرات من الكلور على أركان المثلث المتساوي الأضلاع ويفصل كل منها عن الأخرى زاوية مقدارها 120° ، على حين تقع ذرتا الكلور المتبقيتين فوق ذرة الفوسفور وتحتها، وبذلك تصبح الزاوية بينهما 180° ، وبين كل منهما وذرات الكلور الأخرى التي تقع في أركان المثلث 90° .

وفي حالة مركب مثل SF_6 ؛ فإن الروابط بين الذرة المركزية وبقية الذرات (ذرات الفلور) تتجه إلى أركان هرم ثماني الأوجه، وفيه تكون أربع ذرات من الفلور على هيئة مربع يحيط بذرة الكبريت، في حين تقع ذرتا الفلور المتبقيتين واحدة أعلاها والأخرى أسفلها.

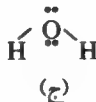
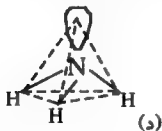
تأثير أزواج الإلكترونات غير المشاركة على الأشكال الهندسية:

في بعض الحالات يتبقى زوج من الإلكترونات على الذرة المركزية لا يشارك في تكوين روابط، ولذلك يسمى بزوج غير مشارك من الإلكترونات "Unshared Electron Pair"، ويستطيع نموذج "VSEPR" أن يتنبأ بالأشكال الهندسية لهذه الجزيئات أو الأيونات، وقد وجد أن الأشكال الهندسية للجزيئات التي بها زوج غير مشارك من الإلكترونات تختلف عما هو متوقع عند تطبيق نموذج "VSEPR"، ومثال ذلك أن مركب لويس لجزيء النشادر يكتب على الوجه التالي (1)، ويمكن رسمه هندسياً على النحو الموضح في (ب).



ويتضح من (1) أن ذرة النتروجين تشغل قمة هرم ثلاثي الزوايا، أي أنها تقع فوق مركز مثلث متساوي الأضلاع توجد في أركانه ذرات الهيدروجين الثلاثة وعند مقارنة ما تم الحصول عليه تجريبياً نجد أن الزوايا التي تفصل بين الروابط أقل من قيمتها

الثالثة ١٠٩٢٨، وأنها عمليا في حالة جزيء النشادر (٣ زوايا فردية وزوج غير مشارك حول ذرة النتروجين) لا تزيد قيمتها على ١٠٧، وينطبق ذلك كذلك على جزيء الماء الذي يوجد به زوجان من الإلكترونات غير المشاركة، ويمكن كتابته على هيئة مركب لويس (ج)، أو الشكل الهندسي (د).

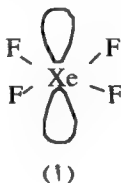
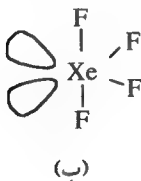


ويختلف هذان الشكلان (ج)، (د) في أوضاعهما الفراغية، حيث الزاوية الفعلية للرابطة في الماء ١٠٥.

ويمكن تفسير ذلك على أساس انجذاب زوج الإلكترونات غير المشاركة إلى نواة الذرة التابع لها فقط على عكس زوج الإلكترونات المشترك في رباطه فهو يجذب إلى كلتا النواتين التابعتين للذرتين المكونتين لهذه الرابطة. وعلى ذلك فإنه من المتوقع أن السحابة الإلكترونية للزوج غير المشارك تشغل حجماً أكبر من الحجم الذي يشغله الزوج المشارك، ويترتب على ذلك نقصان زاوية الرابطة، وكلما زاد عدد الأزواج غير المشاركة زادت هذه الظاهرة وضوحاً، وهذا ما شاهدناه عمليا في حالة كل من الماء والنشادر، فزاوية الرابطة في الماء (١٠٥) أقل من زاوية الرابطة في النشادر (١٠٧)؛ لأن جزيء الماء به زوجان غير مشتركين من الإلكترونات، وكلاهما أصغر من الزاوية العادية (١٠٩) عند عدم وجود أزواج غير مشاركة من الإلكترونات.

ويتضح مما سبق ضرورة تعيين تركيب لويس قبل التنبؤ بالشكل الهندسي للجزيء مع ملاحظة أن تركيب لويس لا يحدد لنا زوايا الروابط التساهمية الموجودة بالجزيء.

وعند تحديد الأشكال الهندسية للجزيئات التي تحيط بذراتها المركزية عدة أزواج غير مشاركة؛ يجب أن نأخذ في الاعتبار أن الجزيء قد يكون له أكثر من شكل هندسي واحد، ومثال ذلك مركب XeF_4 ؛ فله شكلان هندسيان محتملان هما (١)، (ب) كما يلي:



ويعد الشكل (أ) هو الشكل الصحيح لهذا المركب؛ لأن الزوجين غير المشاركين بعيدان عن بعضهما البعض، ويستطيع كل منهما بذلك أن يشغل حجمًا أكبر مما يمكن شغله في الشكل (ب)؛ لأن كلا منهما قريب من الآخر.

"Multiple Bonds" الروابط المتعددة

سبق أن طبقنا نموذج [VSEPR] على الجزيئات أو الأيونات التي توجد بها روابط ثنائية أو ثلاثية، كما رسمنا لها تراكيب لويس، ولكننا لم نتعرض لأشكالها الهندسية، وتتكون الرابطة الثنائية من أربعة إلكترونات، كما تتكون الرابطة الثلاثية من ثلاثة أزواج مشاركة أو ستة إلكترونات. ويلاحظ أن أزواج الإلكترونات في الروابط المتعددة تشغل نفس المنطقة في الفراغ التي يشغلها الزوج المشارك في الرابطة الفردية، ويتضح من ذلك أن أزواج الإلكترونات المشاركة في الروابط المتعددة لا تغير الشكل الهندسي في شيء.

ومثال ذلك جزيء ثاني أكسيد الكربون، وله تركيب لويس التالي:



ولا توجد أزواج إلكترونية غير مشاركة حول ذرة الكربون، وبذلك نعامل الروابط الثنائية كما لو كانت روابط فردية، وبذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء ثاني أكسيد الكربون شكلاً خطياً، وتكون زاوية الرابطة فيه 180° وهو يشبه بذلك جزيء (BF_2) . ويتضح بذلك أن ما سبق تطبيقه على الروابط التساهمية الأحادية يطلق أيضاً على الحالات أو الجزيئات التي بها روابط متعددة.

"Polarity of molecules" قطبية الجزيئات

يوصف الجزيء بأنه جزيء قطبي إذا كانت نقطة ما فيه تحمل شحنة جزئية موجبة، وبه نقطة أخرى تحمل شحنة جزئية سالبة وتكون كل منهما مساوية للأخرى في القيمة. وعند استخدام مجال كهربائي نجد أن الجزيئات القطبية ترتب نفسها في هذا المجال بحيث يكون طرفها السالب متجهاً ناحية القطب الموجب، وطرفها الموجب متجهاً ناحية القطب السالب. أما الجزيئات غير القطبية فلا تتأثر بتأثراً بهذا المجال، وتستمر في حركتها العشوائية كما كانت تفعل قبل إمرار التيار الكهربائي.

ويتم تحديد درجة القطبية في الجزيء القطبي بقياس ما يسمى بعزم القطبية الثنائية "Dipole Moment" ويرمز له بالرمز (μ) (ميو) وهو يساوي حاصل ضرب الشحنة (Q) بين القطبين في المسافة بينهما (d)

$$\mu = Q \cdot d$$

وتحدد الشحنة بالكولوم كما تحدد المسافة بالنانومتر (واحد نانومتر = 10^{-9} متر)؛ فإذا كانت الشحنة $Q = 1 \times 10^{-20}$ كولوم، وكانت المسافة بين القطبين $d = 1,0$ نانومتر فإن:

$$\mu = (1 \times 10^{-20}) (1,0) = 10^{-20} \text{ كولوم - سم}$$

ويمكن قياس عزم القطبية الثنائية μ عمليا، ويوضح جدول (٥ - ١) بعض قيمتها لبعض المركبات والجزيئات.

جدول (٥ - ١)

μ 10 ⁻³⁰	الجزيء	μ 10 ⁻³⁰	الجزيء	μ 10 ⁻³⁰	الجزيء
صفر	CH ₂	صفر	BeCl ₂	صفر	H ₂
٦,٢٤	CH ₃ Cl	صفر	CO ₂	صفر	F ₂
٥,٤٠	CH ₂ Cl ₂	٥,٤٢	SO ₂	صفر	O ₂
٣,٢٤	CHCl ₃	٦,١٧	H ₂ O	٦,٣٦	HF
صفر	CCl ₄	٣,١٢	H ₂ S	٣,٤٣	HCl
		صفر	BCl ₃	١,٤٧	HI
		٤,٨٨	NH ₃		

ويمكن تحديد ما إذا كان أحد الجزيئات ثنائي الذرة جزيئا قطبيا أو غير قطبي بطريقة مباشرة، وذلك بمجرد معرفة قطبية الرابطة بين الذرتين المكونتين للجزيء؛ فإذا كانت هاتان الذرتان متشابهتين كما في (H₂) أو (F₂) فإننا نقرر مباشرة أن الرابطة بينهما غير قطبية وأن الجزيء غير قطبي.

وعندما تكون الذرتان غير متشابهتين فإن الرابطة بينهما تصبح رابطة قطبية ويزاح إلكترون الرابطة ناحية الذرة الأكثر سالبة، ومثال ذلك جزيء (HF) حيث تحمل ذرة الفلور شحنة جزئية سالبة (δ^-) وتحمل ذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة (δ^+) ويمكن كتابة الجزء كما يلي:



حيث يشير السهم إلى إزاحة إلكترونات الرابطة نحو ذرة الفلور، وبذلك يعد جزيء (HF) جزيئا ثنائي القطبية (Dipole) ويبدو هذا واضحا من الجدول السابق رقم (٥-١)

لأن (μ) لجزيء (HF) تساوي 6.36×10^{-30} كولوم.سم وقد وجد من القياسات الطيفية أن طول الرابطة بين كل من (H)، (F) تساوي 0.0918 نانومتر، وبذلك يمكن حساب الشحنة الجزئية (Q) في جزيء (HF) كما يلي:

$$Q = \frac{\mu}{d} = \frac{6.36 \times 10^{-30} \text{ كولوم.سم}}{0.0918 \times 10^{-9} \text{ م}} = 6.93 \times 10^{-20} \text{ كولوم}$$

وبما أن شحنة الإلكترون تساوي 1.6×10^{-19} كولوم؛ فإنه يتضح أن الشحنة الجزئية على جزيء (HF) تعادل 0.43 تقريباً من شحنة الإلكترون الكاملة.

$$0.43 = (6.93 \times 10^{-20}) / (1.6 \times 10^{-19})$$

وعني هذا أن الرابطة في جزيء (HF) بها نحو 0.43 من الخاصية الأيونية.

وإذا انتقلنا إلى جزيئات تتكون من عدد أكبر من الذرات (أكبر من ذرتين)؛ نجد أنه يصعب تحديد قطبية الجزيء، ولكن الشكل الهندسي للجزيء الذي سبق ذكره يساعد كثيراً في تحديد قطبية مثل هذه الجزيئات، وإذا أخذنا مثلاً لذلك جزيء (BeFe_2) فإننا نتوقع أن تترجح إلكترونات الرابطة نحو ذرات الفلور، ولكن نظراً لأن هذا الجزيء جزيئاً خطياً كما في الشكل التالي:



فإننا نجد أن هذه الإزاحة تعمل في اتجاهين متعاكسين؛ ولذلك يتلاشى تأثيرهما وتكون (μ) لهذا الجزيء مساوية للصفر ولا يتأثر بالمجال الكهربائي، أما في حالة جزيء الماء؛ فإن ذرة الأكسجين أكثر سالبية من ذرات الهيدروجين، ونظراً لأن جزيء الماء غير خطي تصبح ذرة الأكسجين مركزاً للشحنات السالبة، على حين تقع الشحنة الموجبة في منتصف المسافة بين ذرتي الهيدروجين ولهذا يصبح جزيء الماء جزيئاً قطبياً يتأثر بالتيار الكهربائي ويتجه القطب السالب فيه، وهو ذرة الأكسجين، ناحية القطب الموجب للدائرة الكهربائية.

ويعد رابع كلوريد الكربون (CCl_4) مثلاً آخر للجزيئات غير القطبية رغم وجود أربع روابط قطبية في جزيئاته ($\text{C} \rightarrow \text{Cl}$)، ولكن نظراً لأن ذرات الكلور تتوزع توزيعاً متناسقاً حول ذرة الكربون؛ فإن تأثير كل منها يلاشي تأثير الآخر ويصبح الجزيء غير قطبي، وعند إحلال ذرة هيدروجين في هذا الجزيء محل إحدى ذرات الكلور ويتكون الكوروفورم (CHCl_3) نجد أن توزيع ذرات الكلور حول ذرة الكربون لم يعد توزيعاً متناسقاً ويصبح جزيء الكوروفورم بذلك جزيئاً قطبياً.

الأوربتالات الذرية والتهجين "Atomic Orbitals and Hybridization"

أفادت مركبات لويس في التعرف على ترتيب الذرات في الجزيئات كما أنها ساعدت إلى حد كبير على التنبؤ بكل من الشكل الهندسي وقطبية الجزيئات، ولكنها لم تعطنا أي بيانات عن طاقة الإلكترونات في هذه الجزيئات ولا أي بيانات عن الأوربتالات التي تشغلها الإلكترونات في هذه الجزيئات.

وقد قام العالمان الأمريكيان «بولينج» و«سلاتر» "L. Pauling and J.C. Slater" عام (١٩٣٠)، بتقديم معالجة نظرية مطورة للرابطة التساهمية أطلق عليها اسم نموذج الأوربتالات الذرية، أو نموذج رابطة التكافؤ، وطبقاً لهذا النموذج فإن كل رابطة تساهمية تتكون من زوج من الإلكترونات ذات اللف المتعاكس (Spin) ويشغلان حيزاً واحداً سمي الأوربتال الذري. . ومثال ذلك ذرة الهيدروجين فهي تكون رابطة تساهمية باستقبالها لإلكترون واحد من ذرة أخرى، وبذلك تستكمل الأوربتال الذري الخاص بها والمسمى (1s)، ويمكن توضيح ذلك بما يسمى رسم الأوربتال كما يلي:

ذرة الهيدروجين المفردة (\uparrow)

ذرة الهيدروجين في جزيء ثابت ($\uparrow\downarrow$)

وقد يأتي الإلكترون المشارك من ذرة هيدروجين أخرى كما في جزيء الهيدروجين (H_2)، أو من ذرة فلور كما في جزيء (HF)، أو من ذرة كربون كما في جزيء الميثان (CH_4).

ويمكن تطبيق هذا النموذج البسيط على ذرات أخرى، فذرة الفلور مثلاً تركيبها الإلكتروني كما يلي:

1s 2s 2p
($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) (\uparrow) ذرة الفلور المفردة

وذرة الفلور التي اكتسبت إلكترونات من ذرة أخرى تستكمل أوربتال (2p) كما يلي:

1s 2s 2p
($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$) ($\uparrow\downarrow$)

ويتضح من ذلك أن الذرة التي تكون رابطة تساهمية لابد أن يكون لديها إلكترون غير مزدوج، فإذا كان بها إلكترون واحد فقط غير مزدوج مثل ذرة الهيدروجين فهي لا تستطيع أن تكون إلا رابطة تساهمية واحدة، ويحدث ذلك أيضاً بالنسبة لذرة الفلور التي لا يوجد بها إلا إلكترون واحد غير مزدوج.

ويعني ذلك أنه في حالة عدم وجود إلكترون غير مزدوج في ذرة ما فإن هذه الذرة تفقد القدرة على التفاعل، ومثال ذلك الغازات الخاملة مثل (He) و (Ne) فمدارها الخارجي مستكمل تماماً ولا توجد به إلكترونات غير مزدوجة، ولذلك فهي عناصر خاملة.

وعند تطبيق هذه النظرية على بعض العناصر الأخرى تصادفنا بعض الصعوبات؛ فمثلاً في حالة البريليوم (Be) وعدده الذري ٤، والبورون (B) وعدده الذري ٥، والكربون (C) وعدده الذري ٦ يمكن كتابة أوربتالات هذه الذرات كما يلي:

	1s	2s	2p		
(Be)	↑↓	↑↓	(-)	(-)	(-)
(B)	↑↓	↑↓	(↑)	(-)	(-)
(C)	↑↓	↑↓	(↑)	(↑)	(-)

ويلاحظ أن ذرة البريليوم لا توجد بها إلكترونات غير مزدوجة، في حين تحتوي ذرة البورون على إلكترون واحد غير مزدوج، وتحتوي ذرة الكربون على إلكترونين غير مزدوجين، وبالتطبيق المباشر لنظرية رابطة التكافؤ يمكن اعتبار ذرة البريليوم شبيهة بذرة الهليوم، أي لا يمكنها تكوين أية روابط تساهمية، كما يمكن اعتبار ذرة البورون قادرة على تكوين رابطة تساهمية واحدة فقط، واعتبار ذرة الكربون لها القدرة على تكوين رابطتين تساهميتين فقط.

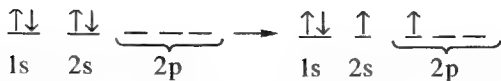
وقد وجد بالتجربة العملية أن البريليوم ثنائي التكافؤ ويكون رابطتين تساهميتين كما في جزيء مركب فلوريد البريليوم (BeF_2)، وأن البورون له القدرة على تكوين ثلاث روابط كما في جزيء مركب ثلاثي فلوريد البورون (BF_3)، كما أن الكربون يكون أربع روابط تساهمية، ومثال ذلك مركب الميثان (CH_4).

ويتبين من ذلك أنه لا بد من إجراء بعض التعديلات على نظرية رابطة التكافؤ، وتكوين نوع من الأوربتالات الذرية يطلق عليها اسم «الأوربتالات المهجنة» "Hybrid Orbitals".

الأوربتالات المهجنة:

$$sp, sp^2, sp^3, sp^3d, sp^3d^2$$

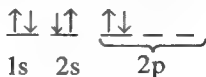
يمكن تفسير تكوين البريليوم رابطتين تساهميتين على أساس أنه قبل التفاعل مباشرة يتم انتقال أحد إلكترونات أوربتال ($2s$) إلى أوربتال ($2p$) وذلك على النحو التالي:



ذرة البريليوم في حالتها الأساسية

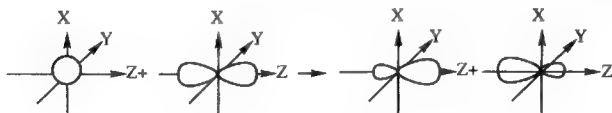
ذرة البريليوم في حالتها المثارة

ويترتب على ذلك أن ذرة البريليوم المثارة يصبح بها إلكترونان غير مزدوجين، وتصبح لها القدرة على تكوين رابطتين تساهميتين كما في (BeF_2) نتيجة لازدواجهما مع إلكترونات الفلور.



ذرة البريليوم عند تفاعلها

ويبدو لأول وهلة أن هذا النموذج الناتج من التهجين يحتوي على رابطتين مختلفتين تنتج إحداهما من أوربتال ($2s$) وتنتج الأخرى من أوربتال ($2p$) وتختلف صفات كل أوربتال منهما عن صفات الآخر، وقد تبين من القياسات العملية أن هاتين الرابطتين متكافئتان تماماً مما يدل على أنهما مستوونتان من أوربتالين متشابهين تماماً، ويدل ذلك على أنه في عملية التهجين يتم مزج كل من أوربتال (s)، وأوربتال (p) معاً لتكوين أوربتالين متساويين تماماً يطلق على كل منهما اسم أوربتال (sp) المهجن "Hybrid sp Orbital" ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:

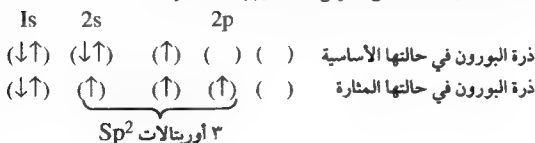


أوربتال S

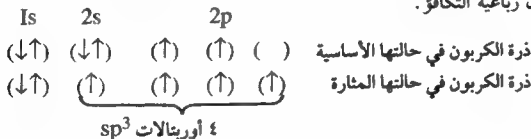
أوربتال P

اثنتان أوربتال SP

ويمكن بنفس هذا الأسلوب المزج بين إلكترونات أوربتال (s) في ذرة البورون وإلكترون أوربتال (p) لتكوين ثلاثة أوربتالات مهجنة من نوع (sp^2) وهي أوربتالات متكافئة أيضاً مما يجعلها قادرة على تكوين ثلاث روابط تساهمية.



كما يمكن حدوث عملية تهجين مماثلة في ذرة الكربون بين إلكترون أوربتال (s) وإلكترون أوربتال (p) لتكوين أربعة أوربتالات sp^3 متكافئة، وبذلك تصبح ذرة الكربون رباعية التكافؤ.



ويلاحظ أن الأوربتال المهجن له بعض صفات كل من (s)، و(p)، ومثال ذلك أن أوربتالات (sp^3) في حالة ذرة الكربون بها نحو ٢٥ ٪ من صفات أوربتال (s) ونحو ٧٥ ٪ من صفات أوربتال (p).

ويمكن أن تتكون بنفس الأسلوب أوربتالات مهجنة بين الأوربتالات الذرية (s)، و(p)، و(d) كما في جزيئات (PCl_5)، أو (SF_6) حيث تتكون في الحالة الأولى أوربتالات مهجنة (sp^3d) وفي الحالة الثانية أوربتالات مهجنة (sp^3d^2)، ويوضح جدول (٥-٢) بعض الأوربتالات المهجنة وأشكالها الهندسية وبعض المركبات الناتجة منها.

جدول (٥ - ٢)

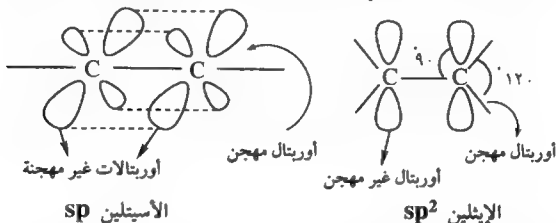
عدد أزواج الإلكترونات	الأوربتال الذري	الأوربتال الهجين	الشكل الهندسي للجزيء	أمثلة
٢	s , p	sp	خطي	CO_2 , BeF_2
٣	s , 2p	sp^2	مثلث متساوي الأضلاع	SO_3 , BF_3
٤	s , 3p	sp^3	هرم رباعي الأوجه	NH_3 , CH_4
٥	s , 3p , d	sp^3d	هرم مزدوج ثلاثي القاعدة	SF_4 , PCl_5
٦	s , 3p , 2d	sp^3d^2	هرم ثماني الأوجه	ClF_6 , SF_6

التهجين في جزيئات بها روابط متعددة

سبق أن بينا أن وجود روابط متعددة في الجزيء لا يؤثر في شكله الهندسي، وتشمل الأوربتالات المهجنة ما يلي:

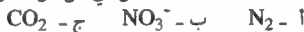
- ١ - جميع أزواج الإلكترونات غير المشاركة.
- ٢ - أزواج الإلكترونات المشاركة في روابط أحادية.

ويتضح من ذلك أن الإلكترونات الزائدة عن إلكترونات الرابطة الأحادية وهي عبارة عن زوج واحد في حالة الرابطة الثنائية، وزوجين من الإلكترونات في حالة الرابطة الثلاثية، لا مكان لها في الأوربتالات المهجنة، ومثال ذلك مركبا الإيثيلين C_2H_4 ، والأسيتيلين C_2H_2 فنجد في حالة الإيثيلين أن الروابط الأحاديّة المهجنة تفصل كلاً منها عن الأخرى زاوية مقدارها 120° وتقع جميعاً في نفس المستوى، على حين تتعامد عليها الإلكترونات المكونة للرابطة الثنائية وتفصلها عن الأوربتالات المهجنة زاوية مقدارها 90° ، وبذلك يكون التهجين في هذه الحالة sp^2 فقط ويترك أوربتال p دون تهجين.



أما في حالة الأسيتيلين فيترك أوربتالين دون تهجين، وهما يكونان الرابطة الثلاثية، ولذلك نجد أن الزاوية بين الأوربتالات المهجنة تساوي 180° ويكون التهجين في الأسيتيلين من نوع sp فقط.

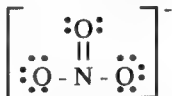
مثال: صف عملية التهجين في كل من الجزيئات التالية:



الحل: أ - تركيب لويس لجزيء النتروجين هو $N \equiv N$:

وبذلك يكون التهجين في زوج واحد من الإلكترونات المكونة للرابطة الثلاثية

ويصبح الهجين sp .



ب - تركيب لويس لأيون النترات هو:

وبذلك يحتوي الجزيء على ثلاث روابط مهجنة هي الروابط القائمة بين ذرات الأكسجين الثلاثة وذرة النتروجين (الروابط الأحادية فقط)، ويكون التهجين في هذه الحالة sp^2 .

ج - تركيب لويس لثاني أكسيد الكربون هو $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{=C=C=}\ddot{\text{O}}\text{:}$

وبذلك يحتوي الجزيء على زوج واحد من الإلكترونات المهجنة في كل رابطة ثنائية، ويصبح التهجين من نوع sp فقط.

روابط سيجما وبي "Sigma & Pi Bonds"

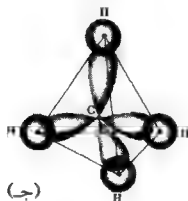
لاحظنا في حالة كل من الإثيلين والأسيتلين أن هناك زوجاً من الإلكترونات في الحالة الأولى، وزوجين من الإلكترونات في الحالة الثانية لا يدخلان في عملية التهجين، ولمعرفة حالة هذه الإلكترونات ووضعها في الروابط المتعددة يجب أن نأخذ في الاعتبار توزيع الأوربتالات في الفراغ، وأكثر أنواع أوربتالات الربط شيوعاً هو ما يسمى بأوربتال سيجما "Sigma Bonding Orbital" وهو الذي يكون الرابطة الأحادية المعروفة باسم «رابطة سيجما» ويرمز لها بالرمز (σ) وتتكون هذه الرابطة عند تداخل "overlap" رءوس زوج من الأوربتالات يحتوي كل منهما على إلكترون واحد. وتتكون رابطة سيجما عند تداخل اثنين من أوربتالات (s) كما في جزيء الهيدروجين (شكل ٥ - ١)، أو عند تداخل رءوس اثنين من أوربتالات (p) عند التقائهما على نفس المحور كما هو الحال في جزيء الفلور (شكل ٥ - ١ ب)، أو كما هو الحال في جزيء الميثان حيث يتداخل الأوربتال المهجن لذرة الكربون (sp^3) مع أوربتال (s) لذرة الهيدروجين (شكل ٥ - ١ ج).



(١)



(ب)

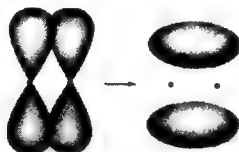


(ج)

شكل (٥ - ١)

ويلاحظ أن الكثافة الإلكترونية في رابطة سيجما تكون مركزة في المنطقة الواقعة بين الذرتين

أما رابطة π والتي يرمز لها بالرمز (π)؛ فهي تتكون عندما يتداخل اثنان من أوربتالات (p) تداخلاً جانبياً ويتكون من هذا التداخل الجانبي رابطة من نوع جديد تعرف باسم رابطة π وتكون الكثافة الإلكترونية فوق محور الرابطة وأسفلها (نتيجة لتداخل فصي أوربتال p) على حين تكون هذه الكثافة الإلكترونية متلاشية تماماً على محور الرابطة كما في شكل (٥ - ٢).



(شكل ٥ - ٢)

التداخل الجانبي لفصي أوربتال p

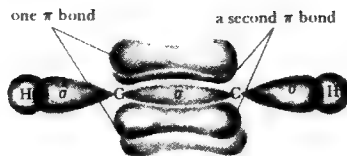
وعلى هذا الأساس يمكن أن نتصور جزيء الإيثيلين الذي يحدث به تهجين من نوع (sp^2) فقط تاركاً الإلكترون الرابع في أوربتال (p) غير مهجن، وبذلك تكون جميع الروابط المهجنة في مستوى واحد ويفصل كلٌّ منهما عن الأخرى زاوية مقدارها 120° على حين يتعامد عليها أوربتال (p) غير المهجن، وهذا الأوربتال هو الذي يتداخل جانبياً مع نظيره في ذرة الكربون الثانية في الجزيء مكوناً بذلك رابطة π كما في شكل (٥ - ٣).



(شكل ٥ - ٣)

ويجب أن نأخذ في الاعتبار أننا عندما نقول أن جزيء الإيثيلين به رابطة مزدوجة أن هذه الرابطة تتكون من رابطة سيجما واحدة ورابطة π واحدة.

وبتطبيق ذلك على جزيء الأسيتيلين نجد أن به تهجيناً من نوع (sp) فقط، وبذلك يكون بجزيئه أوربتالين (p) يكونان رابطتين مزدوجتين بالتداخل الجانبي، وينتج عن ذلك وجود رابطة ثلاثية بالجزيء تتكون من رابطة سيجما واحدة ومن رابطتي π كما في شكل (٥ - ٤).



(شكل ٥ - ٤)

ويتضح من ذلك أن كل رابطة أحادية تعتبر رابطة سيجما، وأن كل رابطة تساهمية ثنائية تتكون من رابطة سيجما ورابطة باي، وأن كل رابطة تساهمية ثلاثية تتكون من رابطة سيجما واحدة ومن رابطتي باي.

مثال: اذكر عدد روابط سيجما وباي في كل من الجزيئات التي تصفها تراكيب لويس

التالية:



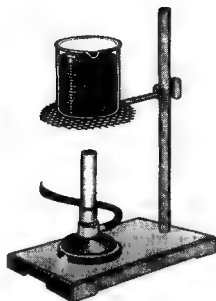
الحل:

أ - يوجد بهذا الجزيء C_2HCl ثلاث روابط سيجما ورابطتان من روابط باي.

ب - يوجد في جزيء ONCl رابطة باي واحدة ورابطتان من روابط سيجما.



الباب السادس الأوربتالات الجزيئية "Molecular Orbitals"



استخدمنا فيما سبق «نظرية الرابطة التكافؤية» Valence Bond Theory لتوضيح الروابط بين ذرات الجزيئات، وقد نجحت هذه الطريقة - كيفيا على الأقل - في وصف ثبات الرابطة التساهمية على أساس تداخل الأوربتالات الذرية، وباستحداث ما سمي بالتهجين أمكن لنفس النظرية أن تعطي صورة واضحة عن التنبؤ بالأشكال الهندسية للجزيئات عن طريق تناظر الأزواج الإلكترونية المكونة للروابط بين الذرات.

ومع ذلك فقد فشلت تراكيب لويس في حالة بعض الجزيئات مثل جزيء ثاني أكسيد الكبريت؛ إلا أن استحداث ظاهرة الرنين بين الأشكال المختلفة لهذا الجزيء قد ساعد على تفسير الخواص المعروفة لهذا الغاز، وأهم نقط ضعف نظرية رابطة التكافؤ تكمن في عدم قدرتها على التنبؤ بالخواص المغناطيسية لبعض الجزيئات؛ مثل جزيء غاز الأكسجين (O_2) أو جزيء البورون الثنائي (B_2) في حالته الغازية عند درجات الحرارة العالية. وقد وجد أن جزيء غاز الأكسجين له خواص بارامغناطيسية "Paramagnetic" على الرغم من أن نظرية رابطة التكافؤ تنص على أن جزيء هذا الغاز به أعداد زوجية من إلكترونات التكافؤ، وأنها جميعا مزدوجة، ولكن الخواص البارامغناطيسية لهذا الجزيء تدل على ضرورة احتوائه على إلكترونين غير مزدوجين "Unpaired".

ويبدو أن فشل نظرية رابطة التكافؤ - أو قاعدة الثمانيات كما يطلق عليها أحياناً - يرجع إلى وجود نقص فيها؛ فهي تفترض أن الإلكترونات تشغل في الجزيئات نفس الأوربتالات الذرية الموجودة بالذرات المفردة، ومثال ذلك أنها تصف الروابط في جزيء الميثان بتداخل أوربتالات (1s) في ذرات الهيدروجين مع أربعة أوربتالات مهجنة (sp^3) في ذرة الكربون، ومن الواضح أن في هذا الوصف تقريباً للحقيقة؛ لأن كل إلكترون ربط في الميثان يجب أن يكون في أوربتال مميز للجزيء عامة. ومن هنا وضعت نظرية الأوربتالات الجزيئية (MO) التي حاولت معاملة الروابط على أساس أوربتالات شاملة لكل الجزيء.

وتلخص نظرية الأوربتالات الجزيئية في النقاط الأساسية الثلاثة التالية:

١ - تتحد الأوربتالات الذرية للذرات لتعطي مجموعة جديدة من الأوربتالات الجزيئية مميزة للجزيء عامة؛ بحيث يكون عدد الأوربتالات الجزيئية الناتج مساوياً لحاصل جمع الأوربتالات الذرية من الناحية العددية. ومثال ذلك أنه عند اتحاد ذرتي هيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين؛ فإنه ينتج اثنان من الأوربتالات الجزيئية، وبصفة عامة يجب أن تكون الأوربتالات الذرية الداخلة في تكوين الأوربتالات الجزيئية متقاربة في قيم طاقاتها، أي أننا نتوقع أن يتحد أوربتال (2s) لذرة الليثيوم مع أوربتال (2s) من ذرة ليثيوم أخرى، وليس مع أوربتال (1s)؛ نظراً لأن أوربتال (1s) طاقته أقل بكثير من طاقة أوربتال (2s).

٢ - يتم ترتيب الأوربتالات الجزيئية ترتيباً تصاعدياً طبقاً للزيادة في طاقاتها، ويمكن تحديد قيم طاقات هذه الأوربتالات بحل معادلة شرودنجر، ولكن للأسف لا يمكن حل هذه المعادل حلاً تحليلياً كاملاً إلا في حالة الجزيئات البسيطة جداً، أما في حالة الجزيئات الأخرى؛ فإن حل هذه المعادلة يكون حلاً تقريبياً، ولهذا تستخدم عادة القيم المقاسة عملياً عن طريق الخواص الطيفية أو المغناطيسية لهذه الجزيئات.

٣ - يتم توزيع الإلكترونات التكافؤ الموجودة في جزيء ما على الأوربتالات الجزيئية المتاحة على نفس النمط المستخدم في ملء الأوربتالات في الذرات باعتبار:

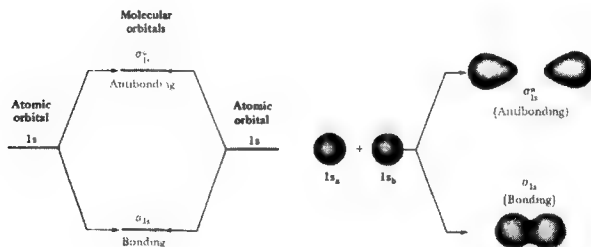
أ - الحد الأقصى لعدد الإلكترونات التي يمكن أن تشغل الأوربتال الجزيئي هو اثنان
ب - تذهب الإلكترونات إلى الأوربتال الجزيئي الأقل طاقة أولاً، ثم تذهب إلى الأوربتال الذي يليه في الطاقة... وهكذا.

ج - تطبق قاعدة هوند؛ بمعنى أنه في حالة وجود اثنين من الأوربتالات الجزيئية متساويين في الطاقة ويوجد إلكترونان يراد توزيعهما؛ فإنه يفضل أن يشغل إلكترون واحد لكل أوربتال لكي يصبح كل منهما نصف فارغ (أو نصف ممتلئ).

تطبيق نظرية الأوربتالات الجزيئية على عناصر الدورة الأولى والثانية في الجدول الدوري عناصر الدورة الأولى:

عند تطبيق نظرية الأوربتالات الجزيئية على الهيدروجين والهيليوم؛ أي عند اتحاد أوربتالات ($1s$)؛ نجد أن النظرية تتنبأ بأن اثنين من أوربتالات ($1s$) قد يتحدان ليكونا اثنين من الأوربتالات الجزيئية، أحدهما أقل في الطاقة من الأوربتالين الذريين الأصليين، ويمكن التعبير عن ذلك كما في شكل (٦ - ١).

ويعطي وضع الإلكترونات في الأوربتال الجزيئي نظاماً أكثر ثباتاً عنه في حالة الذرات المفردة المعزولة بعضها عن بعض، ولهذا يطلق على الأوربتال الجزيئي ذي الطاقة الأقل (السفلى في شكل ٦ - ١) اسم الأوربتال الترابطي "Bonding Orbital" على حين يطلق على الأوربتال الجزيئي ذي الطاقة الأكبر (العلوي في شكل ٦ - ١) اسم أوربتال لا ترابطي "Nonbonding Orbital" أو اسم أوربتال مضاد للارتباط "antibonding Orbital"، ويوضح شكل (٦ - ١ ب) أن الكثافة الإلكترونية بين الذرتين أكبر في حالة الأوربتال الترابطي عنها في حالة الأوربتال المضاد للارتباط،



(شكل ٦ - ١)

تكوين الأوربتال الجزيئي من أوربتالين ذريين ($1s$)

وهذا هو أحد أسباب ثبات الرابطة. ويتضح من ذلك أن فرصة وجود إلكترون بين نواتي الذرتين ضعيفة جداً في حالة الأوربتال الجزيئي المضاد للارتباط؛ لأن الكثافة الإلكترونية تكون أعلى ما يمكن عند طرفي الجزيء، أي أن نواتي الذرتين في الجزيء تكونان غير محجوبتين (less shielded) بالسحابة الإلكترونية.

وقد اصطلح إعطاء الأوربتال الجزيئي الارتباطي الرمز (σ) على حين يعطي الأوربتال المضاد للارتباط الرمز (σ^*)، أي أن وجود النجمة فوق رابطة سيجما يعني أن هذا الأوربتال لا يؤدي إلى تكوين رابطة. كذلك وضعت معادلة عامة يمكن عن طريقها حساب رتبة الرابطة "Bond order" وهي كما يلي:

$$\text{رتبة الرابطة تساوي} = \frac{\text{أ} - \text{ب}}{2}$$

حيث (أ) هي عدد الإلكترونات في أوربتالات الترابط و(ب) هي عدد الإلكترونات في الأوربتالات المضادة للترابط. ومثال ذلك أن جزيء الهيدروجين به إلكترونان ($1s$) أي أن $أ = 2$ ، ولا يوجد شيء في الأوربتال المضاد للترابط؛ أي أن $ب = 0$ صفر. وبذلك تصبح رتبة الرابطة في جزيء الهيدروجين $\frac{2-0}{2} = 1$ ؛ أي أن الجزيء به رابطة أحادية واحدة.

أما في حالة الهليوم؛ فإن جزيءه الثنائي (He_2) به أربعة إلكترونات؛ اثنان من كل ذرة، وبذلك سوف تملأ هذه الإلكترونات كلا من أوربتال الترابط والأوربتال المضاد للترابط.

$$\therefore \text{رتبة الرابطة في جزيء الهليوم} = \frac{2-2}{2} = 0 \text{ صفرًا.}$$

مما يعني أن احتمال وجود جزيء الهليوم يكاد يكون منعدمًا لعدم ثباته، ولعدم إمكانية تكوين رابطة بين ذرتي الهليوم.

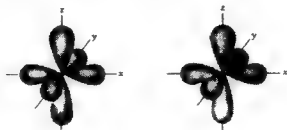
عناصر الدورة الثانية:

أما بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة لعناصر الدورة الثانية في الجدول الدوري؛ فيحدث فيها اندماج بين أوربتالات ($2s$)، وأوربتالات ($2p$).

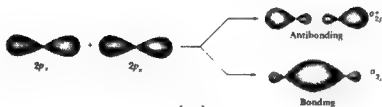
وتوجد بهذه الدورة ثلاثة غازات شائعة؛ وهي النتروجين (N_2)، والأكسجين (O_2)، والفلور (F_2)، كما أن بها ثلاثة عناصر أخرى هي الليثيوم (Li_2)، والبورون (B_2)، والكربون (C_2). أما العنصران المتبقيان في هذه الدورة وهما البريليوم (Be_2)، والنيون (Ne_2)؛ فإن جزيئاتهما ثنائية الذرات، إما أنها على درجة عالية من عدم الثبات، أو أنها لا وجود لها على الإطلاق.

وطبقاً لقواعد نظرية الأوربتالات الجزيئية؛ فإن تداخل اثنين من الأوربتالات الذرية من نوع (2s) (واحد من كل ذرة) يعطي اثنين من الأوربتالات الجزيئية أحدهما أوربتال ترابط (σ_{2s}) والآخر أوربتال مضاد للترابط (σ_{2s}^*).

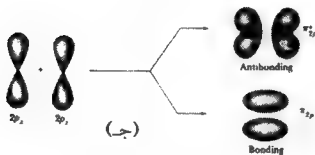
كذلك إذا تداخل اثنان من أوربتالات (p) ولنفرض أنه أوربتال ($2p_x$) من إحدى الذرات مع أوربتال ($2p_x$) من الذرة الأخرى؛ فإن التداخل بينهما سيؤدي إلى تكوين اثنين من أوربتالات سيجما، أحدهما يسمى (σ_{2p})، والثاني (σ_{2p}^*) كما في شكل (٢-٦).



(١)



(ب)



(ج)

(شكل ٦ - ٢)

تداخل أوربتالات 2p الذرية لتكوين الأوربتالات الجزيئية

ويلاحظ أن التداخل بين أوربتالي ($2p_x$) تم رأساً برأس، أما إذا تداخل اثنان من أوربتالات ($2p_z$) وهما متوازيان؛ فإن التداخل بينهما يكون تداخلاً كما في شكل (٢-٦) ويتج منهما أوربتالان جزيئان أحدهما أوربتال ترابط (π_{2p}) والآخر مضاد للترابط (π_{2p}^*)، ويحدث نفس الشيء عندما يتداخل أوربتالان من نوع ($2p_y$) بطريقة التداخل الجانبي "Lateral Overlapping" ويتكون منهما (π_{2py})، و(σ_{2py}^*).

ويمكن تلخيص الأوربتالات الجزيئية المتاحة للإلكترونات التكافؤ في ذرات عناصر الدورة الثانية كما يلي:

واحد σ_{2s} ، وواحد σ_{2s}^*

واحد σ_{2p} ، وواحد σ_{2p}^*

اثنان π_{2p} ، واثنان π_{2p}^*

وتكون طاقة كل منهما بالنسبة إلى الآخر كما هو موضح في جدول (٦-١) التالي:

(جدول ٦ - ١)

الأوربتال الذري	الأوربتال الجزيئي	الأوربتال الذري
$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$	π_{2p}^* σ_{2p}^* π_{2p}^* σ_{2p} π_{2p} π_{2p}	$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$
$2s$	σ_{2s}^* σ_{2s}	$2s$

وعند تطبيق هذه القواعد على عناصر الدورة الثانية؛ نحصل على الأوربتالات الجزيئية الموضحة في جدول (٦ - ٢)، وبجانبا بعض الخواص المتوقعة مثل عدد الإلكترونات غير المزدوجة، ورتبة الرابطة، وطاقة الرابطة وهو ما يمكن أن نتنبأ به من نظرية الأوربتال الجزيئية (MO).

(جدول ٦ - ٢)

الخواص المشاهدة والمتوقعة للجزيئات ثنائية الذرة لعناصر الدورة الثانية

امتلاء الأوربتالات								
	σ_{2s}	σ_{2s}^*	π_{2p}	π_{2p}	π_{2p}	π_{2p}^*	π_{2p}^*	π_{2p}^*
Li_2	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—	—	—	—
Be_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—	—	—
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—	—	—	—
C_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—
O_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	—
F_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—
Ne_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

	الخواص المتوقعة		الخواص المشاهدة	
	عدد الإلكترونات غير المزدوجة	رتبة الرابطية	عدد الإلكترونات غير المزدوجة	طاقة الرابطة KJ/mol
Li ₂	0	1	0	105
Be ₂	0	0	0	unstable
B ₂	2	1	2	289
C ₂	0	2	0	628
N ₂	0	3	0	941
O ₂	2	2	2	494
F ₂	0	1	0	153
Ne ₂	0	0	0	لا توجد

ويتضح من الجدول السابق التوافق الجيد بين ما تنبأت به نظرية (MO)، وما هو مشاهد تجريبياً، خاصة بالنسبة لعدد الإلكترونات غير المزدوجة، وكذلك رتبة الرابطة وطاقتها، حيث نلاحظ أن الرابطة الثنائية في كل من C₂ أو O₂ أقوى من الرابطة الفردية كما في حالة كل من Li₂، B₂، F₂، كما أن الرابطة الثلاثية كما في حالة N₂ أقوى من هذه الحالات السابقة.

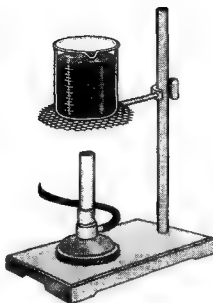
ومن الطبيعي أنه يمكن تطبيق نظرية (MO) على الجزيئات متعددة الذرات. (الجزيئات التي تتكون من أكثر من ذرتين)، ولكن المجال هنا لا يسمح بدراستها.



الباب السابع

الأيونات المترابكة والمركبات التناسقية

"Complex Ions and Coordination Compounds"



سبق ذكر بعض مركبات العناصر الانتقالية في بعض الأبواب السابقة، وبعض هذه المركبات بسيط نسبياً مثل كبريتات النحاس CuSO_4 ، وكلوريد الكروم CrCl_3 ، أو نترات الحديد $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، وهي تعد مركبات أيونية يكون فيها العنصر الانتقالي موجوداً في صورة كاتيون بسيط مثل Cu^{2+} ، Cr^{3+} ، Fe^{3+} ، وهي تشبه في ذلك المركبات الأيونية لعناصر المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري.

وتكوّن بعض هذه العناصر الانتقالية مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات الأيونية الأكثر تعقيداً مثل $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ، $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ، $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ، وهي تعرف باسم المركبات التناسقية، ويوجد فيها العنصر الانتقالي على هيئة أيون مترابك يوضع عادة بين قوسين مربعين [].

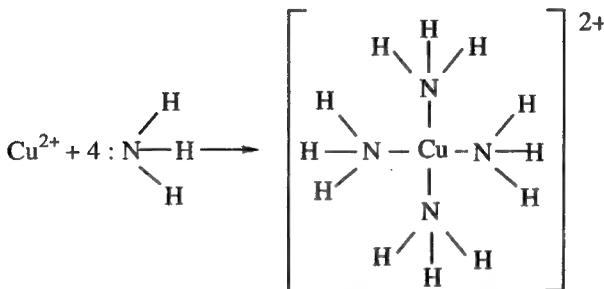
ومن المعروف أن المحلول المائي لأيونات النحاس Cu^{2+} له لون أزرق فاتح، ولكن هذا اللون يتحول إلى الأزرق الغامق عندما تضاف إليه كمية من محلول النشادر، ويعزى هذا التغير في لون المحلول إلى حدوث تفاعل بين أيون النحاس Cu^{2+} وبين أربعة جزيئات من النشادر لتكوين المترابك التالي:



أزرق فاتح

أزرق غامق

ويمكن بيان التركيب الإلكتروني لهذا الأيون المترابك بطريقة النقاط الإلكترونية "electron - dot notation" على الوجه التالي:



ويلاحظ أن ذرات التتروجين في جزيئات النشادر قد منحت كل منها زوج إلكترونات غير المشاركة، إلى أيون النحاس مكونة معه روابط تساهمية تناسقية "Coordinate Cvoalent Bonds" ولذلك يعرف هذا الأيون باسم الأيون المترابك.

ويمكن تعريف الأيون المترابك بأنه الأيون الذي تكون فيه ذرة عنصر ما مرتبطة بروابط تناسقية بجزيئات متعادلة أو بأيونات أخرى، أو بكليهما معاً، ومثال ذلك $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^{+1}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$.

وعادة ما تكون العناصر التي لها قابلية كبيرة لتكوين هذه المترابكات لها كاتيونات صغيرة الحجم وشحنتها اثنان أو أكثر، وتقع أغلبها في السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية التي تبدأ بعنصر الكروم وتنتهي بعنصر الزنك، في حين أن العناصر غير الانتقالية مثل الألومنيوم Al، والقصدير Sn، والرصاص Pb لا تكون إلا عدداً محدوداً نسبياً من هذه الأيونات المترابكة.

وتسمى ذرة العنصر الفلزي في الأيون المترابك باسم الذرة المركزية "Central Atom"، على حين تسمى الجزيئات أو الأيونات التي تكون روابط تناسقية مع الذرة المركزية باسم الكلابات "Ligands"، ويرمز إلى عدد الروابط المتصلة بالذرة المركزية بالعدد التناسقي "Coordination Number"، ومثال ذلك أيون النحاس المترابك $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ تكون فيه الذرة المركزية هي ذرة النحاس Cu، والكلابات هي جزيئات النشادر، وعدده التناسقي هو أربعة. ولا يوجد هذا الأيون في الحالة الصلبة، وعادة ما يتصل بأيونات سالبة مثل أيونات الكلوريد؛ ليصبح تركيبه $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ ويسمى في هذه الحالة باسم مركب تناسقي.

ويوضح الجدول التالي (٧-١) بعض المركبات التناسقية لفلز البلاتين Pt(II)، والتي لها عدد تناسقي أربعة.

جدول (٧-١)

المركب الأيوني المماثل	شحنة الأيون	الأيون المترابك	المركب التناسقي
$CaCl_2$	+2	$[Pt(NH_3)_4]^{2+}$	1. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$
KCl	+1	$[Pt(NH_3)_3Cl]^+$	2. $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$
-	0	$[Pt(NH_3)_3Cl_2]$	3. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
KNO_3	-1	$[Pt(NH_3)Cl_3]^-$	4. $K[Pt(NH_3)Cl_3]$
K_2SO_4	-2	$[PtCl_4]^{2-}$	5. $K_2[PtCl_4]$

ويلاحظ في الجدول السابق ما يلي:

أولاً: أن المركبات ١، ٢ لها كاتيونات مترابكة شحنتها $+2$ ، $+1$ على الترتيب وهي تشبه في ذلك المركبات الأيونية البسيطة مثل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ ، وكلوريد البوتاسيوم KCl، ويلاحظ أنه في كل من المركبين $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ، $CaCl_2$ توجد أيونات من الكلور لمعادلة الشحنات الموجبة على كل من الكاتيون $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ والكاتيون Ca^{+2} .

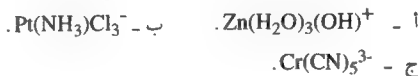
ثانيًا: المركبان ٤ ، ٥ يحتويان على أيونات متراكبة شحنتها -١ ، -٢ على الترتيب ، وفي الحالة الصلبة يوازن أيون البوتاسيوم الشحنة السالبة في مركب ٤ ، ويوازن أيونان من البوتاسيوم الشحنة السالبة في مركب ٥ .

ثالثًا: يعد المركب رقم ٣ متعادلاً - أي شحنته تساوي الصفر ولا توجد به أيونات سالبة أو موجبة - ويمكن حساب عدد الشحنات التي يحملها الأيون المتراب في أي مركب تناسقي بالجمع الجبري لرقم الأكسدة "Oxidation Number" للذرة المركزية ، مع شحنات الجزيئات الكلاية .

وبتطبيق هذه القاعدة على المركبات المذكورة في جدول (٧ - ١) نجد أن الشحنة المتواجدة على كل من الأيونات المترابطة في هذه المركبات التناسقية على النحو التالي :

المركب رقم ١	$2+ + 4(صفر) = 2+$
المركب رقم ٢	$2+ + 3(صفر) + (1-) = 1+$
المركب رقم ٣	$2+ + 2(صفر) + 2(1-) = صفر$
المركب رقم ٤	$2+ + 1(صفر) + 3(1-) = 1-$
المركب رقم ٥	$2+ + 4(1-) = 2-$

مثال: احسب رقم الأكسدة للذرة المركزية في كل من الأيونات المترابطة التالية :



الحل: نحدد أولاً الكلايات وشحناتها ، ثم نطبق القاعدة أن شحنة الأيون المتراب هي حاصل جمع رقم أكسدة الذرة المركزية وشحنات الكلايات .

أ - في الأيون المتراب $Zn(H_2O)_3(OH)^+$ يوجد ثلاثة جزيئات من الماء شحنة كل منهما تساوي الصفر ، وبه كذلك أيون هيدروكسيد واحد شحنته (١-) ، والشحنة الكلية على الأيون هي (١+) .

وإذا اعتبرنا (X) هي رقم أكسدة الزنك ؛ فلإننا نحصل على المعادلة التالية :

$$1+ = (X) + 3(صفر) + 1(1-)$$

$$\therefore (X) = 2+$$

ب - في الأيون المترابط $\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3^-$ نجد ما يلي :

$$1- = (\text{X}) + (\text{صفر}) + 3(-1)$$

$$\therefore 2+ = (\text{X})$$

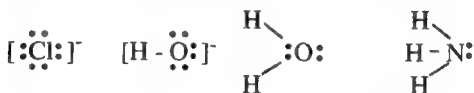
ج - في الأيون المترابط $\text{Cr}(\text{CN})_5^{3-}$:

$$-3 = (\text{X}) + 6(-1)$$

$$\therefore 2+ = (\text{X})$$

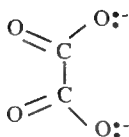
"Ligands and Chelating Agents" المخلفات والكواشف

الكلاية هي أي جزء أو أيون لديه زوج من الإلكترونات غير المشاركة ويمكن أن يمنحهما للذرة عنصر ما، ومن هذا المنطلق يمكن اعتبار الكلابات على أنها «قواعد لويس»، وأن الأيون الموجب للعنصر الذي يتلقى هذا الزوج من الإلكترونات غير المشاركة هو «حمض لويس»، وعلى هذا الأساس فإن جزيئات مثل جزيئات النشادر والماء، وأنيونات مثل أنيون الهيدروكسيل أو أنيون الكلوريد يمكن أن تعمل كلابات.



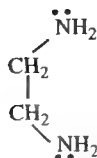
وهناك بعض الكلابات التي بكل منها أكثر من زوج من الإلكترونات غير المشاركة، وبذلك تحتوي على أكثر من موقع يعمل كقاعدة لويس، وتسمى الكلابات التي بها زوج واحد من الإلكترونات غير المشاركة ويمكن أن تمنحه للذرة المركزية باسم الكلابات أحادية العطاء "Monodentate Ligands" كما تسمى الكلابات التي تشارك بزوجين من الإلكترونات غير المشاركة باسم الكلابات ثنائية العطاء "Bidentate Ligands"، ويستخدم المصطلح العام الكلابات متعددة العطاء "Polydentate ligands" لوصف كل الكلابات التي تشارك بأكثر من زوج من الإلكترونات.

وأهم أمثلة الكلابات متعددة العطاء هي أيونات الأوكزالات الذي يرمز له بالرمز (OX)، وجزيء إيثيلين ثنائي الأمين، ويرمز له بالرمز (en)، وأيون رباعي أسيتات إيثيلين ثنائي الأمين، ورمزه (EDTA) (شكل ٧ - ١).



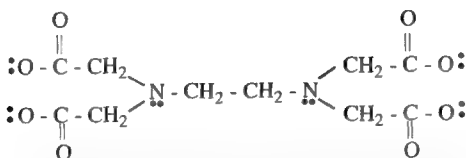
Oxalate Ion
(bidentate)

أيون الأوكزالات (ثنائي العطاء)



Ethylenediamine
(bidentate)

إيثيلين ثنائي الأمين (ثنائي العطاء)



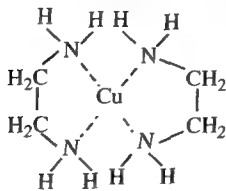
Ethylenediaminetetraacetate ion (hexadentate)

أيون رباعي أسيتات إيثيلين ثنائي الأمين (سداسي العطاء)

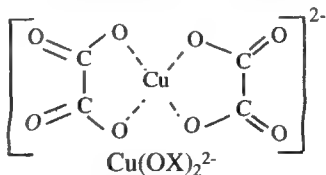
(EDTA)

شكل (٧ - ١)

وبلاحظ أن كلاً من أيون الأوكزالات، وجزء إيثيلين ثنائي الأمين عبارة عن كلابة ثنائية العطاء، في حين أن أيون (EDTA) سداسي العطاء، وتسمى المركبات الناتجة من الكلابات متعددة العطاء باسم المخلبيات "Chelates"، ومثال ذلك المركبات المخلبية الناتجة من اتحاد أيون النحاس Cu^{2+} مع أيون الأوكزالات (OX) أو مع جزئ إيثيلين ثنائي الأمين (en).



Cu(en)_2^{2+}



Cu(OX)_2^{2-}

وبلاحظ أن العدد التناسقي لكل منها أربعة.

مثال: احسب العدد التناسقي للذرة المركزية في كل من الايونات المترابطة التالية:



الحل:

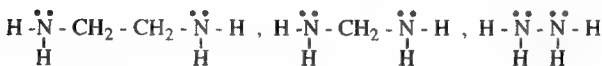
أ - في حالة هذا الأيون المترابك تعد الشادرات أحادية العطاء على حين أن الإيثيلين ثنائي الأمين ثنائي العطاء، وبذلك يصبح عدد الروابط مع الذرة المركزية (2×1) من الشادرات (2×2)+ من (en) = 6 روابط وبذلك يكون العدد التناسقي في هذا الأيون 6.

ب - في حالة هذا الأيون المترابك؛ فإن كلاً من (en)، و(OX) كلابة ثنائية العطاء، وكل كلوريد أحادي العطاء، وبذلك يكون أيون الحديد هنا هو الحديدك Fe^{3+} ، والعدد التناسقي 6.

وأحد الشروط الهامة في المواد الكلاية التي لديها القدرة على تكوين مركبات مخلبية هو أن يكون بها زوجان من الإلكترونات غير المشاركة، وأن يكون هذان الزوجان بعيدين بعضهما عن بعض بمسافة كافية تسمح بتكوين حلقة مخلبية ذات تركيب هندسي مستقر.

وكما رأينا في الأمثلة السابقة؛ فإن المركبات المخلبية المتكونة من النحاس مع كل من (en)، و(OX) بها حلقات من خمس ذرات، أربعة منها ذرات من المادة الكلاية وذرة واحدة مركزية وهي ذرة النحاس، ومن الواضح أنه كلما صغرت الحلقة كانت أقل ثباتاً؛ فالحلقة الخماسية أكثر ثباتاً من الحلقة الرباعية، ونادراً ما نجد حلقات تتكون من ثلاث ذرات.

وعند مقارنة الجزئيات الثلاثة التالية:



إيثيلين ثنائي الأمين

ميثيلين ثنائي الأمين

هدرازين

نجد أن الهدرازين لا يكون مركبات مخلبية؛ لأنه إن فعل ذلك فإن المركب المخلبي الناتج سوف يتكون من حلقة ثلاثية الذرات وهي حلقة غير مستقرة. كذلك نجد أن مركب ميثيلين ثنائي الأمين - كعامل مخلبي - أقل كفاءة من مركب إيثيلين ثنائي الأمين؛ لأنه لا يكون إلا حلقات رباعية الذرات، وهي أقل استقراراً من الحلقات الخماسية الذرات التي يكونها إيثيلين ثنائي الأمين.

"Coordination Number" العدد التناسقي

يتضح من المناقشة السابقة أن المركبات المخيلية ذات الحلقات التي تتكون من عدد كبير من الذرات هي الأكثر ثباتًا، ويعني هذا أنه كلما كان العدد التناسقي كبيراً زاد استقرار وثبات المركب المخيلي، ويتضح ذلك من جدول (٧ - ٢) الذي يحتوي على الأعداد التناسقية لبعض الأيونات المتراكبة وأشكالها الهندسية ويلاحظ أن أغلب العناصر لها عدد تناسقي ٦ في كثير من مركباتها التناسقية.

جدول (٧ - ٢)

مثال	الشكل الهندسي	العدد التناسقي	أيون الفلز
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	خطي	٢	$\text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	مربع مسطح Square planar	٤	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	رباعي الأوجه tetrahedral	٤	$\text{Al}^{3+}, \text{Au}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	ثمانى الأوجه Octahedral	٦	$\text{Al}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pt}^{4+}$

ويلاحظ أن كاتيونات العناصر التي لها عدد تناسقي ٢ تقتصر على كاتيونات الذهب Au^+ ، والفضة Ag^+ ، والنحاس Cu^+ ، كما نلاحظ أنه يندر أن توجد عناصر ذات أعداد تناسقية فردية (٣، أو ٥ أو ٧) ومن أمثلتها القليلة جداً $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ، وفيه العدد التناسقي للحديد خمسة وتكافؤ الحديد فيه يساوي الصفر، وهو من المتراكبات شديدة السمية.

ولا يوجد إلا قليل جداً من الكاتيونات التي لها عدد تناسقي واحد في مركباتها التناسقية، ومن أمثلتها كاتيون الكوبلت الثلاثي Co^{3+} ، فعدده التناسقي دائماً ٦، كما في المركبات التالية:



ولكن كثيراً من الكاتيونات الأخرى لها القدرة على تكوين مركبات تناسقية بأعداد تناسقية مختلفة مثل Al^{3+} ، و Ni^{2+} ، وذلك تبعاً لنوع المادة الكلاية، وكلما صغر حجم المادة الكلاية زاد العدد التناسقي كما في الأمثلة التالية:



على حين يقل العدد التناسقي مع زيادة حجم المادة الكلاية كما يلي:



تسمية الكاتيونات المترابطة والمترابكات المتعادلة:

يتم تحديد عدد الجزئيات الكلاية بواسطة الأعداد اليونانية tri, di, hexa, penta, tetra، وهي تعني ثنائي وثلاثي ورباعي وخماسي وسداسي على الترتيب، ويذكر رقم الأكسدة للذرة المركزية، ومثال ذلك:



رباعي أمين النحاس (II)



ثنائي مائي ثنائي هيدروكسو الزنك (II)

وفي حالة الكلايات الأخرى مثل إيثيلين ثنائي الأمين (en)، فإن عددها يحدد بالالفاظ hexakis, pentakis, tetrakis, tris, bis، ويوضح اسم المادة الكلاية بين قوسين؛ ومثال ذلك:



ثنائي (إيثيلين ثنائي الأمين) النحاس (II)

وعند وجود أكثر من نوع من الكلايات؛ فإنه يتم تسميتها بترتيب حروفها الأبجدية في اللغة الأجنبية ومثال ذلك



ثلاثي مائي هيدروكسو الزنك (II)



رباعي أمين ثنائي كلورو الكوبلت (III)

تسمية الأنيونات المترابطة:

في حالة الأنيونات المترابطة ينتهي الاسم بالأحرف "ate" «آت» بعد اسم العنصر، ومثال ذلك:

$Zn(OH)_4^{2-}$ Tetrahydroxozincate (II)

رباعي هيدروكسو الزنكات (II)

$Fe(CN)_6^{3-}$ Hexacyanoferrate (III)

سداسي سيانوفرات (III)

$CuCl_4^{2-}$ Tetrachlorocuprate (II)

رباعي كلورو النحاسات (II)

تسمية المركبات التناسقية:

يتم تسمية المركبات التناسقية على غرار تسمية المركبات الأيونية البسيطة فتسمى الكاتيونات أولاً ثم تسمى الأنيونات، ومثال ذلك:

$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ Tetraamine Copper (II) Chloride

كلوريد رباعي أمين النحاس (II)

$[Fe(en)_3]PO_4$ Tris (ethylenediamine) iron (III) phosphate

فوسفات ثلاثي (إيثلين ثنائي الأمين) الحديد (II)

$K_3[Fe(CN)_6]$ Potassium hexacyanoferrate (III)

سداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم

Potassium Ferrocyanide ويعرف هذا المركب الأخير باسم شائع هو

حديدوسيانييد البوتاسيوم

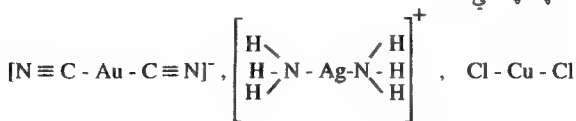
الأشكال الهندسية للأيونات المترابطة:

أولاً: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٢:

عندما تكون الذرة المركزية عددها التناسقي ٢، فهذا يعني أنها تكون رابطتين فقط مع المادة الكلاية، وبذلك يصبح شكلها الهندسي خطياً Linear، وتفصل هاتين الرابطتين زاوية مقدارها ١٨٠°، ومثال ذلك الأيونات التالية:



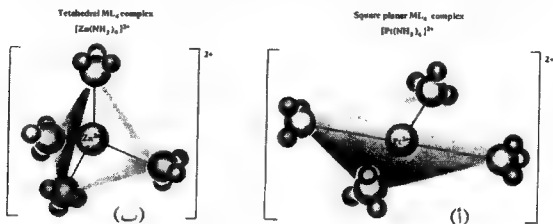
شكلها الهندسي:



ثانيًا: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٤:

يمكن لهذه المركبات أو أيوناتها أن تأخذ أحد الأشكال الهندسية التالية:

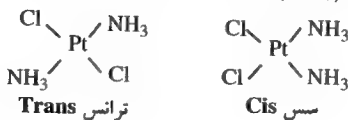
- ١ - هرم رباعي مستظم Regular Tetrahedron، ومن أمثلتها أيونات CoCl_4^{2-} ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، وشكلها الهندسي كما في شكل (٧ - ١٢).



(شكل ٧ - ٢)

- ٢ - مربع مسطح Square Planar، ومن أمثلتها أيونات $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ، $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ، وشكلها الهندسي كما في شكل (٧ - ٢).

ويلاحظ أن بعض الأيونات التي تأخذ شكل المربع المسطح لها صورتان مختلفتين، ولكل منهما خواص مختلفة عن الآخر، ومن أمثلة ذلك $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ فله شكلان مختلفان في الخواص الطيفية وفي ذوبانيتها في الماء، وفي درجة انصهارهما ودرجة نشاطهما الكيميائي. وتحضر إحدى صور هذا المركب بتفاعل النشادر مع أيون رابع كلوريد البلاتين PtCl_4^{2-} ، وتوجد فيه جزيئات النشادر في أركان متقاربة في المربع المسطح، على حين تحضر الصورة الأخرى بتفاعل $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ مع حمض الهيدروكلوريك HCl ، وتقع جزيئات النشادر في هذه الصورة في ركنين متقابلين من المربع المسطح. وتسمى صورتا هذه المركب باسم الأيسومرات الهندسية فهما يختلفان فقط في توزيع الكلابات حول الذرة المركزية، ويطلق على الصورة التي تقع فيها جزيئات الكلابات المتشابهة بالقرب من بعضها البعض اسم «إس» ويطلق على الصورة الأخرى التي تقع فيها جزيئات الكلابات المتشابهة بعيدة عن بعضها البعض اسم «إيسومر «ترانس» شكل (٧ - ٣).



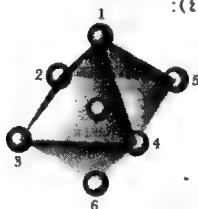
(شكل ٧ - ٣)

وتختلف كل صورة منهما عن الأخرى في بعض خواصها، ومثال ذلك أن الصورة سس لها خواص قطبية؛ لأن ذرتي الكلور موجودتان على نفس الجانب من ذرة البلاتين، على حين أن صورة الترانس ليست لها خواص قطبية، كذلك تختلف هاتان صورتان في نشاطهما البيولوجي.

وتنتشر هذه الأيسومرات الهندسية في كثير من الأيونات المترابطة ذات الشكل المربع المسطح وذلك عندما تختلف أنواع ما بها من كلابات مثل Ma_2b_2 أو Ma_2bc حيث تمثل M الذرة المركزية، وتمثل a, b, c كلابات مختلفة.

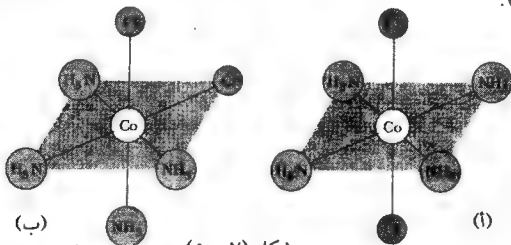
ثالثاً: ذرة العنصر المركزية ذات العدد التناسقي ٦:

تأخذ الأيونات المترابطة من هذا النوع الشكل الهندسي ثماني الأوجه Octahedral، ويمكن اعتباره امتداداً للشكل المربع المسطح السابق ويزداد عليه وجود رابطة للذرة المركزية أعلى هذا المسطح ومتعامدة عليه، وأخرى أسفل هذا المربع ومتعامدة عليه أيضاً كما في الشكل التالي (٧ - ٤):



شكل (٧ - ٤)

وتوجد ظاهرة الاسمرة في هذا النوع من المترابكات، ومن أمثلة ذلك وجود صورتين لايون $Co(NH_3)_4Cl_2^+$ إحداهما سس (١) والأخرى ترانس (ب) كما يلي (شكل ٧ - ٥):



(ب)
أيسومر ترانس

شكل (٧ - ٥)

(١)
أيسومر سس

وتختلف هاتان الصورتان في خواصهما الفيزيائية وحتى في لونهما، ومثال ذلك أن مركبات الكوبلت التي بها أيون مترابك سس يكون لونها بنفسجي أو أرجواني، على حين أن أيونات الكوبلت المترابكة من نوع ترانس يكون لونها أخضر عادة، ومثال ذلك:

أرجواني اللون $\text{Cis - Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}$

أخضر اللون $\text{trans - Co(en)}_2\text{Cl}_2^{2+}$

التركيب الإلكتروني للأيونات المترابكة:

يجب أن نعرف أولاً التركيب الإلكتروني للذرة المركزية حتى تتمكن من توزيع بقية إلكتروناتها في الأيون المترابك، ويجب أن نتذكر أن كاتيونات العناصر الانتقالية تكون مداراتها الداخلية (3d) ذات طاقة أقل نسبياً من طاقة المدارات الخارجية (4s)، وبذلك فإنه عند تكوين كاتيونات هذه العناصر فإن ذراتها تفقد إلكترونات المدارات الخارجية (s) أولاً، وتصبح بذلك هذه المدارات خالية من إلكترونات في حين أن المدارات (3d) ستكون مشغولة نسبياً ببعض الإلكترونات بالنسبة لكل عنصر.

ويوضح الجدول التالي (رقم ٧ - ٣) التركيب الإلكتروني لبعض ذرات العناصر الانتقالية وأيوناتها:

جدول (٧ - ٣)

العدد الذري	التركيب الإلكتروني للذرة	التركيب الإلكتروني للأيون*
٢٤	$\text{Cr [Ar]3d}^5\text{4s}^1$	$\text{Cr}^{3+} [\text{Ar}]3\text{d}^3$
٢٥	$\text{Mn [Ar]3d}^5\text{4s}^2$	$\text{Mn}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^5$
٢٦	$\text{Fe [Ar]3d}^6\text{4s}^2$	$\text{Fe}^{3+} [\text{Ar}]3\text{d}^5$
		$\text{Fe}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^6$
٢٧	$\text{Co [Ar]3d}^7\text{4s}^2$	$\text{Co}^{3+} [\text{Ar}]3\text{d}^6$
		$\text{Co}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^7$
٢٨	$\text{Ni [Ar]3d}^8\text{4s}^2$	$\text{Ni}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^8$
٢٩	$\text{Cu [Ar]3d}^{10}\text{4s}^1$	$\text{Cu}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^9$
		$\text{Cu}^{+} [\text{Ar}]3\text{d}^{10}$
٣٠	$\text{Zn [Ar]3d}^{10}\text{4s}^2$	$\text{Zn}^{2+} [\text{Ar}]3\text{d}^{10}$

* [Ar] تعني التركيب الإلكتروني لعنصر الأرجون.

ويستخدم لتوضيح التركيب الإلكتروني للأيونات المترابكة نموذجان بسيطان؛ يعرف أولهما باسم نموذج رابطة التكافؤ، كما يعرف أيضاً باسم نموذج الأوربتال الذري، وسبق الإشارة إليه عند الحديث عن الروابط التساهمية، ويعرف النموذج الثاني باسم نموذج المجال البلوري.

نموذج رابطة التكافؤ "Valence Bond Model"

أو نموذج الأوربتال الذري "Atomic Orbital Model"

عند تطبيق هذا النموذج على الأيونات المترابكة؛ يفترض أن أزواج الإلكترونات المعبأة من قبل المادة الكلاية تدخل في أوربتالات ذرة العنصر المركزية، ويتوقف نوع الأوربتال الذي تدخل فيه هذه المكونات على العدد التناسقي وعلى الشكل الهندسي للأيون المترابك، ويلاحظ أن العدد الكلي لأوربتالات الهجين التي شغلتها الإلكترونات المعبأة هو نفس العدد التناسقي، ويوضح جدول (٧ - ٣) أوربتالات الهجين المشغولة بالإلكترونات الكلابات.

وقد سبق دراسة هذه الأوربتالات في الأبواب السابقة، ولكن الشيء الوحيد الجديد في هذه المجموعة من الأوربتالات المهجنة هو خاصية المترابكات التي لها شكل هندسي ثماني الأوجه، وإذا شاركت أوربتالات (d) الداخلية مثل اثنان $3d$ ، وواحد $4s$ ، وثلاثة p ، فإننا نحصل على أوربتال هجين $[d^2sp^3]$ ، ومن أمثلة الأيونات المترابكة التي تنتمي إلى هذا النوع أيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، ويشار إليها عادة باسم المترابكات الداخلية "inner complexes" أما في الأيون المترابك $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ فإن الأوربتالات (d) الخارجية تشترك في التهجين (واحد $4s$ ، ثلاثة $4p$ ، واثنان $4d$)، ويكون الأوربتال الهجين $[sp^3d^2]$ ، وتعرف مثل هذه الأيونات المترابكة باسم المترابكات الخارجية "outer complexes".

ويوضح شكل (٧ - ٦) رسم الأوربتالات لبعض الأيونات المترابكة، ويلاحظ أن الأوربتالات المهجنة مكتوبة بين خطين أفقيين، وهي تمثل في الوقت نفسه إلكترونات الربط في هذه الأوربتالات، وهي الإلكترونات المعبأة بواسطة الكلابات إلى الذرة المركزية. وتعد الإلكترونات غير المحاطة بخطين أفقيين خاصة بالذرة المركزية، وقد تم حذف باقي الترتيب الإلكتروني لها نظراً لضيق المكان، وبذلك يسبق ترتيب كل منها ثمانية عشر إلكترونًا تعادل الترتيب الإلكتروني لغاز الأرجون $[Ar]$ ، وهو العنصر السابق لها في الجدول الدوري، وتمثل هذه الإلكترونات غير المحاطة بخطين أفقيين إلكترونات التكافؤ، وهي لا تدخل في تكوين الروابط المحلية.

ويلاحظ أن المترابكين الأخيرين في شكل (٧ - ٦) توجد بهما الذرة المركزية ذرة حديد (Fe^{2+})، ولها ترتيب إلكتروني خارجي $(3d^6)$ ، ويتضح أنه في الأيون

	3d	4s	4p	4d
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+}$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(-)(-)$	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$		
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(-)$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$		$(-)(-)(-)$

شكل (٧ - ٦)

المتراكب $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ لا تدخل أوربتالات (d) الداخلية في تكوين روابط، وطبقاً لقاعدة هوند؛ فإن بها أربعة أوربتالات تشغلها إلكترونات مفردة وغير مزدوجة. أما في حالة الأيون المتراكب $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ ؛ فنجد أن اثنين من أوربتالات (d) الداخلية يشتركان في تكوين روابط، ولذلك فإن الإلكترونات الستة المتبقية في أوربتال (3d) قد ازدوج كل اثنين منها معاً، ولم تبق إلكترونات مفردة.

ويتضح لنا أيضاً أن المتراكب الخارجي ($d^2 sp^3$) مثل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]$ يحتوي على عدد أكبر من الإلكترونات المفردة وغير المزدوجة بالنسبة للمتراكب الداخلي مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] (d^2 sp^3)$ ، ولذلك يقال أن المتراكب الداخلي له لف عالي high spin وأن المتراكب الخارجي له لف منخفض.

وباستحداث فكرة المتراكبات الداخلية والخارجية استطاعت نظرية رابطة التكافؤ أن تفسر وجود نوعين مختلفين من المتراكبات ذات أعداد مختلفة من الإلكترونات غير المزدوجة لبعض الأيونات مثل أيون الحديد ثنائي التكافؤ (Fe^{2+})، ولكنها لم تتمكن من تفسير السبب في أن أيون السيانييد (CN^-) يمكن أن يكون مع أيون الحديد (Fe^{2+}) متراكباً مختلفاً عن المتراكب الذي يكونه نفس أيون الحديد (Fe^{2+}) مع الماء.

كذلك فإن نموذج رابطة التكافؤ لم تقدم تفسيرات مبسطة للسبب في تكوين متراكبات ذات لف عال وأخرى منخفضة اللف بالنسبة لبعض الأيونات وهي الأيونات التي لها ٤-٧ إلكترونات في الأوربتالات من نوع (d) [d^4, d^5, d^6, d^7]، وقد فشلت هذه النظرية أيضاً في تفسير الألوان الزاهية للمركبات التناسقية.

وقد أدت كل هذه الأسباب مجتمعة إلى ظهور نظرية جديدة لاستكمال هذا النموذج وهو ما يسمى بنموذج المجال البلوري.

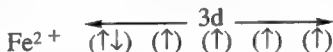
'Crystal - Field Model' البلوري

يفترض نموذج المجال البلوري أن الروابط في المترابكات مثل $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ أو $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ هي بالدرجة الأولى روابط أيونية وليست روابط تساهمية، كذلك نفترض أن التأثير الوحيد للكلايات هو أنها تخلق مجالاً إلكتروناتياً حول أيون الفلز المركزي مما ينتج عنه تغيير في الطاقات النسبية لأوربتالات (d) في أي مستوى فرعي مثل (3d) ذات الطاقة المتساوية، وبعد اتحاد الكلايات مع أيون العنصر المركزي، يحدث انقسام لأوربتالات (d) إلى مجموعتين لكل منها طاقة مختلفة عن الأخرى.

وبالرغم من أن نموذج المجال البلوري يمكن تطبيقه على أي نوع من المترابكات، إلا أننا سوف نقتصر في تطبيقه على تلك المترابكات التي تتخذ شكلاً هندسياً ثمانية الأوجه "Octahedral"، مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.



وفي حالة أيون الحديد (Fe^{2+}) الحر تكون جميع أوربتالات $(3d^6)$ متساوية في الطاقة، وتوزع الإلكترونات الستة بها طبقاً لقاعدة هوند على النحو التالي:

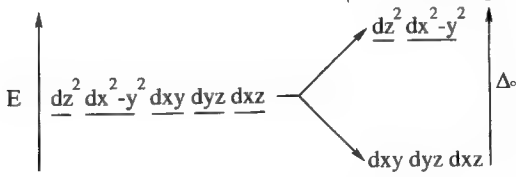


ولكي يتكون المترابك ثماني الأوجه؛ فإن على الكلايات الستة (6CN^-) أن تقترب على المحاور المتعامدة الثلاثة (X, Y, Z)، وينتج عن ذلك انقسام الأوربتالات الخمسة في (3d) إلى مجموعتين كما يلي:

١ - زوج له طاقة عالية وتسمى أوربتالي $(dz^2, dx^2 - y^2)$.

٢ - ثلاثة أوربتالات لها طاقة منخفضة وتسمى أوربتالات (dxy, dyz, dxz) ،

ويمثل شكل (٢٢) هذا الانقسام:

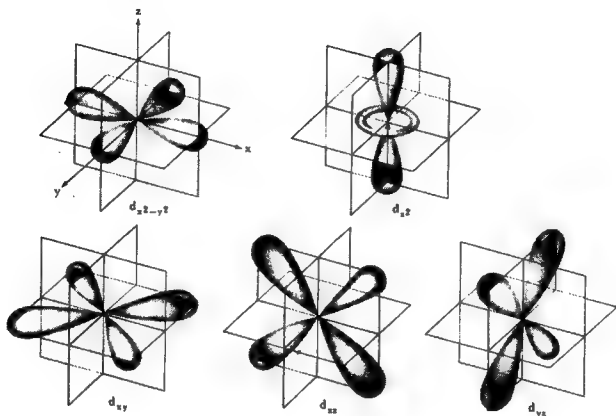


شكل (٧ - ٧)

انقسام أوربتالات (3d) في الأيون المترابك $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

إلى مجموعتين الفرق بين طاقتيهما Δ_o

ولكي نتفهم السبب في حدوث هذا الانقسام فإنه يلزم أن ننظر إلى توزيع كثافة السحابة الإلكترونية الخاصة بأوربتالات (d) الخمسة الموضحة في شكل (٧ - ٨).

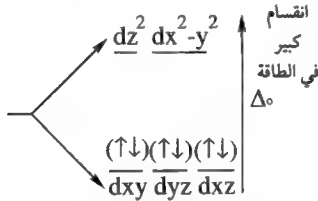


شكل (٧ - ٨)

التوزيع الفراغي لأوربتالات (d) ولاحظ أن $(dx^2 - y^2)$ وكذلك (dz^2) يتجهان نحو قسم الشكل الرباعي الأوجه

ويلاحظ أن أوربتالي $(dx^2 - y^2)$ ، و (dz^2) تتجه فيهما الكثافة الإلكترونية العظمى على امتداد محاور Z, Y, X ، وذلك على خلاف الأوربتالات الثلاثة الأخرى التي تتركز الكثافة الإلكترونية فيها بين المحاور السابقة وليس على امتدادها، ويترتب على ذلك أنه عند اقتراب أيونات السيانيد (CN^-) على طول المحاور Z, Y, X ؛ فإن تأثيرها الإلكترونيةستاتيكي يكون أكبر ما يمكن على الإلكترونات الواقعة في أوربتالي $(dx^2 - y^2)$ و (dz^2) وأقل من تأثيرها على الإلكترونات الواقعة في أوربتالات dxz, dyz, dxy ، وتكون نتيجة ذلك انقسام أوربتالات (3d) الخمسة إلى مجموعتين مختلفتين في الطاقة، ويعرف الفرق بين طاقتي هاتين المجموعتين بطاقة انقسام المجال البلوري "Crystal-Feild Splitting energy Δ_o ".

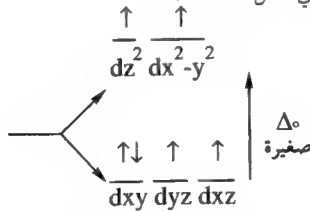
وإذا طبقنا هذا النموذج على كل من الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، والأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ فإننا نجد أن قيمة (Δ_o) في الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ أكبر بكثير عن قيمتها في حالة $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، ويعني هذا الانقسام في حالة الأيون الأول أكبر من الانقسام في حالة الأيون الثاني. ونظراً لأن الفرق في الطاقة بين أوربتالات $(dx^2 - y^2)$ ، و (dz^2) ، وبين أوربتالات dxz ، dyz ، dxy كبير جداً في حالة الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ فإننا نجد أن إلكترونات (d) الستة في أيون الحديد (Fe^{2+}) قد ازدوجت في الأوربتالات ذات الطاقة المنخفضة كما في شكل (٩-٧) ولا يوجد بها أي إلكترون منفرد (غير مزدوج).



شكل (٩ - ٧)

ازدواج الإلكترونات في الأوربتالات منخفضة الطاقة في الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ وبذلك يكون له لف منخفض

أما في حالة الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ فإن قيمة (Δ_o) صغيرة نسبياً وهي لا تعادل ميل الإلكترونات للبقاء منفردة (غير مزدوجة)، وبذلك فإن الإلكترونات توزع نفسها على جميع أوربتالات (d) طبقاً لقاعدة هوند، وبذلك تكون هناك أربعة إلكترونات منفردة كما في شكل (١٠ - ٧).

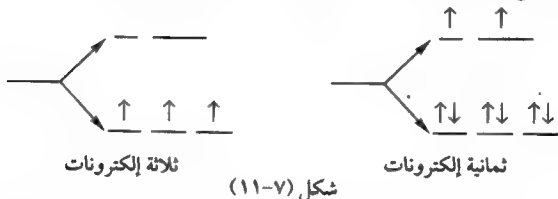


شكل (١٠ - ٧)

وجود أربعة إلكترونات غير مزدوجة في الأيون المترابك $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ بسبب صغر (Δ_o) وله لف مرتفع

وقد نجحت هذه النظرية أو هذا النموذج في تفسير كل من الخواص المغناطيسية للأيونين المتراكبين $[Fe(H_2O)_6^{2+}]$, $[Fe(CN)_6^{4-}]$ حيث إن الأيون الأول ديامغناطيسي "diamagnetic"، والأيون الثاني بارامغناطيسي "paramagnetic" بالإضافة إلى تفسير ظاهرة اللف المنخفض low spin للأيون الأول وظاهر اللف المرتفع للأيون الثاني.

ويتضح من ذلك أنه تبعاً لطبيعة الكلابات فإن طاقة الانقسام (Δ^o) قد تكون كبيرة وعندئذ تتزاحج الإلكترونات في أوربتالات (d) ذات الطاقة المنخفضة مكونة مترابكاً ذا لف منخفض، ويحدث هذا عادة في حالة الكلابات ذات المجال القوي "Strong field ligands" مثل أيون السيانييد. أما عندما تكون طاقة الانقسام (Δ^o) صغيرة؛ فإن الإلكترونات تتوزع على جميع أوربتالات (d) طبقاً لقاعدة هوند مكونة مترابكاً له لف مرتفع، ويحدث هذا عادة مع الكلابات ذات المجال الضعيف مثل جزيئات الماء (H_2O). أما في الحالات التي يحتوي فيها أوربتال (d) على ثلاثة إلكترونات أي (d^3) أو أقل؛ فلن يكون هناك إلا احتمال واحد لتوزيع الإلكترونات بين أوربتالات (d)، كذلك في الحالات التي يوجد بها ثمانية إلكترونات أو أكثر فلا يوجد بها إلا احتمال واحد أيضاً لتوزيع هذه الإلكترونات على أوربتالات (d) كما في الشكل التالي:



وقد استطاع نموذج المجال البلوري أن يقدم تفسيراً بسيطاً لظاهرة الألوان الزاهية للمركبات التناسقية، وذلك على أساس انتقال الإلكترونات بين مستويات الطاقة المختلفة حيث إن فرق الطاقة بين مجموعتي أوربتالات (d) في مترابك ما يعادل طول الموجة في المنطقة المرئية من الضوء، وبذلك فإن امتصاص شعاع من الضوء المرئي بواسطة مترابك ما ينتج عنه انتقال إلكتروني من مجموعة أوربتالات (d) ذات الطاقة المنخفضة إلى أوربتالات (d) الأخرى مرتفعة الطاقة، وهذا يؤدي إلى امتصاص طول موجي معين من الضوء الأبيض ويتسبب في انعكاس ضوء ملون من المترابك.

ومن أمثلة ذلك أيون $22Ti^{3+}$ وبه إلكترون واحد في أوربتال (3d) ويظهر المترابك $[Ti(H_2O)_6^{3+}]$ بلون أرجواني نتيجة لامتناصه طول موجي ٥١٠ نانومتر

في المنطقة الخضراء، واللون الأرجواني هو ما يبقى بعد طرح اللون الأخضر من الضوء الأبيض.

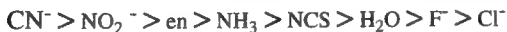
ويوضح جدول (٧ - ٤) ألوان بعض المترابكات في محاليلها المائية:

جدول (٧ - ٤)

ألوان بعض مترابكات الكوبلت ثلاثي التكافؤ في محاليلها المائية

المترابك	اللون المشاهد	اللون الممتص	طول موجة اللون الممتص
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	أصفر	بنفسجي	٤٣٠
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}^{2+}$	برتقالي	أزرق	٤٧٠
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}^{3+}$	أحمر	أخضر/ أزرق	٥٠٠
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}$	أرجواني	أصفر/ أخضر	٥٣٠
$\text{Trans Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$	أخضر	أحمر	٦٨٠

ويلاحظ أنه كلما استبدلت مجموعة NH_3 بمجموعات أخرى مثل NCS أو H_2O أو Cl ، والتي تسبب انقسامًا صغيرًا في أوربتال (d)، أي أنها تجعل (Δ_o) صغيرة القيمة، فإن الضوء الممتص يزاح إلى طول موجي أكبر أي طاقة أقل، وعلى هذا الأساس يمكن ترتيب الكلابات ترتيبًا تنازليًا تبعًا لنقصان انقسام أوربتالات (d)، وذلك على النحو التالي:



مجال قوي

اتجاه النقص في (Δ_o)

مجال ضعيف

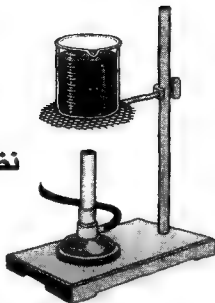
وبذلك تقل قيمة (Δ_o) كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين وتزداد تبعًا لذلك طول موجة الضوء الممتص بواسطة المترابك وتزداد فرصة تكوين مترابكات ذات لف عالٍ.

وأحد أوجه الضعف في نموذج المجال البلوري، أنه إذا كانت روابط بعض الأيونات المترابكة من النوع الإلكترونياتاتيكي كما ذكرنا من قبل؛ فلماذا نلاحظ أن أغلبها ليس قطبيًا مثل أول أكسيد الكربون (CO) الذي يعمل كلابة في بعض الأحيان؟

ولتفسير ذلك يجب أن نأخذ في الاعتبار أن الروابط في مثل هذه المتراكبات بها نسبة من الروابط التساهمية بالإضافة إلى الروابط الأيونية، وقد روعيت هذه الاعتبارات في نظرية أخرى تعرف باسم «نظرية المجال الكلايبي» "Ligand - field Theory"، ولا يتسع المجال لدراستها في هذا المرجع.



الباب الثالث نظريات الأحماض والقواعد Theories of Acids and Bases



منذ بداية تاريخ علم الكيمياء كانت هناك عديد من المناقشات التي دارت حول الأحماض والقواعد والخاصة بتعريفها وتطبيقها؛ وذلك نظراً لأهميتها من الناحية الأكاديمية والصناعية.

ويتعلق هذا الباب بدراسة النظريات الأساسية الخاصة بالقواعد والأحماض بدايةً بالتعريف الذي وضعه العالم «أرهينيوس» "Arrhenius"، ومروراً بتعريف العالمين «برونشتد ولوري» "Bronsted & Lowry"، وانتهاءً بتعريف العالم «لويس» "Lewis".

وجدير بالذكر أن التعرف على كل من الحمض والقاعدة، كان يتم في أول الأمر من خلال خواص محاليلها المائية، فكان يتم التعرف على الحمض إذا كان لمحلوله مذاق لاذع، أو يتسبب في احمرار ورقة عباد الشمس، أما القاعدة فهي المادة التي يكون لمحلولها المائي مذاق مر، وتلون ورقة عباد الشمس باللون الأزرق.

وقد اختلف الوضع كثيراً مع تطور علم الكيمياء ومع معرفة الشيء الكثير عن تركيب المواد، ولذلك قدمت عدة نظريات خاصة بالقواعد والأحماض والتي ذكر أهمها في بداية هذا الباب، والتي سيتم شرحها من خلال بعض الأمثلة الموضحة لها.

قاعدة أرهينيوس "Arrhenius Concept":

أعلن «أرهينيوس» نظريته الخاصة بالمحاليل عام ١٨٨٧، واقترح أن الإلكتروليت يتأين في المحلول إلى الأيونات الممثلة له، وبذلك عُرِفَ الحمض بأنه المركب الذي يعطي بروتونات $\{H^+aq\}$ في المحلول المائي، على حين تعرف القاعدة بأنها المركب الذي يعطي أيونات هيدروكسيد $\{OH^-aq\}$ في محلولها المائي، وكلاهما من مكونات جزيء الماء، وبذلك يمكن اعتبار معادلة التبادل الأيوني في الماء كما يلي:



ويترتب على هذه النظرية أن أغلب أكاسيد اللافلزات تتحد مع الماء مكونة أحماضاً، وبذلك تعرف بأنها أكاسيد حمضية، ومثال ذلك بعض أكاسيد النيتروجين . .



وطبقاً لهذه النظرية فإن أغلب أكاسيد الفلزات تذوب في الماء لتعطي هيدروكسيدات، ولذلك تعرف بأنها أكاسيد قاعدية أو قلوية، ومن أمثلتها أكسيد الصوديوم .



ويمكن أن تتحد الأكاسيد الحمضية مع الأكاسيد القاعدية في غياب الماء لتكوين أملاحها، ولكن هذه ليست بقاعدة عامة؛ نظراً لأنه ليس ضرورياً أن تكون الأحماض أو القواعد من الأكاسيد، ومثال ذلك حمض الهيدروكلوريك HCl وقاعدة النشادر NH_3 .

ومن أهم سليات قاعدة أرهينيوس، أن تطبيقاتها تنصب على الأوساط المائية فقط، ولا يمكن تطبيقها في الأوساط غير المائية.

قاعدة برونشتد - لوري "Bronsted & Lowry":

قدم العالم الدنمركي «جوهانز برونشتد»، والعالم الإنجليزي «توماس لوري» عام ١٩٢٣ واحدة من أهم النظريات الخاصة بسلوك الأحماض والقواعد.

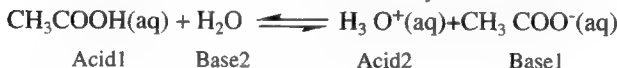
وطبقاً لهذه النظرية يعتبر الحمض هو أي مادة تعطي بروتون، كما تعد القاعدة كل مادة تستقبل بروتون، ويترتب على ذلك أن التفاعل بين حمض وقاعدة ما هو إلا انتقال بروتون من الحمض إلى القاعدة.

ويمكن للحمض أو القاعدة أن يكون جزيئات أو أيونات، ومن أمثلة ذلك حمض الأسيتيك والماء..

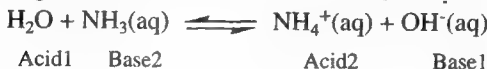


ويعمل حمض الخليك كحمض معطياً أحد البروتونات إلى جزيء الماء الذي يعمل كقاعدة في هذا التفاعل. ويعد هذا التفاعل تفاعلاً انعكاسياً "Reversible" ويكون فيه النظام في حالة اتزان، وفي التفاعل العكسي - من اليمين إلى اليسار- يعمل أيون $[\text{H}_3\text{O}^+]$ كحمض ويعطي بروتوناً إلى أيون الأسيتات $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ الذي يعمل كقاعدة، وهو عكس ما يحدث في التفاعل الطردى الذي يعمل فيه جزيء الماء كقاعدة.

ويمكن تسمية الماء H_2O القاعدة المقترنة للأيون H_3O^+ "Conjugate Base" كما يمكن تسمية الأيون H_3O^+ بالحمض المقترن "Conjugate Acid" لجزيء الماء، وبنفس الأسلوب يمكن تسمية CH_3COOH بالحمض المقترن للأيون CH_3COO^- وتسمية الأيون CH_3COO^- بالقاعدة المقترنة للجزيء CH_3COOH ، ويمكن كتابة هذه العلاقة في المعادلة التالية:



وهناك بعض الجزيئات أو الأيونات التي قد تسلك مسلك الحمض في تفاعل ما، وتسلك مسلك القاعدة في تفاعل آخر، ويعد الماء أفضل الأمثلة لذلك، فجزيء الماء يعمل كقاعدة في التفاعل السابق، على حين يعمل كحمض عند تفاعله مع النشادر.



ويمكن أن يعمل جزيء النشادر كحمض عند تفاعله مع أيون الهيدريد $\{\text{H}^-\}$ كما في المعادلة التالية:



وتسمى مثل هذه المواد التي قد تعمل مثل الحمض أو القاعدة بالمواد الأمفيبروتيّة "Amphiprotic Compounds"، وأهمها الماء والنشادر.

قوة أحماض وقواعد برونشتد:

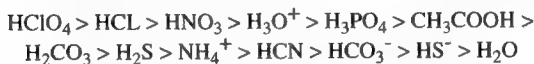
يعبر عن قوة حمض برونشتد بمدى قدرته على عطاء البروتونات، ويعبر عن قوة قاعدة برونشتد بمدى قدرتها على اكتساب البروتونات، ومثال ذلك حمض الهيدروكلوريك، فهو يتأين تأينًا كاملاً، ولذلك يعد هذا الحمض HCl أكثر حمضية من H_3O^+ كما يتضح ذلك من المعادلة التالية:



والسبب في ذلك أن حمض الهيدروكلوريك HCl له قدرة كبرى في إعطاء بروتون عن نظيره H_3O^+ . وعلى نفس المنوال، يعد جزئ الماء H_2O أكثر قاعدية من أيون الكلوريد Cl^- ، وذلك لأن جزئ الماء له قدرة أكبر لاستقبال أو اكتساب بروتون.

ويرتب على ذلك أن الحمض القوي مثل HCl له قاعدة مقترنة ضعيفة مثل Cl^- ، والعكس صحيح؛ حيث إن القاعدة القوية لها حمض مقترن ضعيف.

ويمكن ترتيب الأحماض حسب قوتها الحمضية طبقاً للترتيب التنازلي التالي:



ولقوة الأحماض علاقة بتركيب الجزيئات، وعلى هذا الأساس يمكن تقسيم الأحماض إلى قسمين: هيدريدات تساهمية "Covalent Hydrides"، وأحماض أكسجينية "Oxy Acids".

أ - الهيدريدات التساهمية:

من أمثلتها H_2S ، HCl. والعوامل التي تؤثر في قوة الأحماض التي من هذا النوع هي السالبية الكهربائية للعنصر، وكذلك حجمه الذري "Atomic Size".

وإذا أخذنا هيدريدات الدورة الواحدة في الجدول الدوري؛ نجد أن السالبية الكهربائية للعناصر تزداد كلما انتقلنا من اليسار إلى اليمين، ومثال ذلك عناصر الدورة الثانية؛ فإن السالبية الكهربائية تزداد فيها طبقاً للترتيب التالي:



وبذلك تزداد القوة الحمضية لهيدريدات هذه العناصر كما يلي:



وبالنسبة لعناصر الدورة الثالثة (وهي الكلور والكبريت والفوسفور)؛ تكون سالبيتها الكهربائية كما يلي:



وتزداد قوة هلايداتها في الاتجاه:



أما إذا أخذنا هلايدات عناصر المجموعة الواحدة في الجدول الدوري، فإننا نجد أن الأمر يختلف تماماً؛ فتزداد القوة الحمضية لهلايدات عناصر المجموعة الواحدة مع زيادة حجم الذرة المركزية، ومثال ذلك هلايدات عناصر المجموعة ١٦، والمجموعة ١٧، فإن قوتها الحمضية تزداد تصاعدياً كما يلي:



ويلاحظ أنه بالنسبة لهلايدات عناصر المجموعة ١٧، أنها جميعها تعد متأينة تأيناً كاملاً تقريباً في محاليلها المخففة.

ب- الأحماض الأكسجينية:

تعد هذه الأحماض الأكسجينية مشتقة من المركب: $H \underline{a} O \underline{b} Z$

وترتبط ذرة الهيدروجين الحمضية في كل هذه الأحماض بذرة أكسجين، والتغير في حجم هذه الذرة صغير جداً، ولذلك فإن قوة هذه الأحماض تعتمد أساساً على السالبية الكهربائية للذرة Z.

فإذا كانت Z ذرة فلز ذات سالبية كهربائية صغيرة، فإن زوج الإلكترونات الواقع بين الذرة Z وذرة الأكسجين والذي يرمز له بالرمز (b) سيكون قريباً جداً من ذرة الأكسجين وتابعاً لها؛ لأن سالبيتها الكهربائية كبيرة، وعندئذ سيكون هذا المركب عند تأينه على صورة هيدروكسيد، أي يصبح قلويًا، ومن أمثلة هذه المركبات هيدروكسيد الصوديوم Na^+OH^- الذي يكتب عادة $NaOH$.

أما إذا كانت الذرة Z تمثل فلزاً له سالبية كهربائية كبيرة؛ فإن الوضع يختلف عند الحالة السابقة، وتصبح الرابطة التي يرمز لها بالرمز (b) رابطة تساهمية قوية وليست رابطة أيونية، وعندئذ تصبح ذرة الهيدروجين بعيدة عن ذرة الأكسجين، وتخرج على صورة بروتون ويصبح المركب حمضاً، ومن أمثلة هذه المركبات حمض الهيوكلوروز H^+OCl^- الذي يتأين إلى H^+OCl^- .

وكلما زادت السالبية الكهربائية للذرة Z، زادت حمضية المركب، وبذلك تزداد الحمضية في السلسلة التالية:



لزيادة السالية الكهربائية للعناصر (Z) كما يلي:



قاعدة لويس:

سبق لنا ذكر مركبات لويس عند دراسة الروابط التساهمية في الأبواب السابقة، ووضحنا طريقة رسم مركبات لويس في إطار قاعدة الثمانيات.

ويجب أن نذكر هنا أن العالم لويس عالج موضوع الحمض والقاعدة بشكل عام بعيداً عن التعريف المحدود بحركة البروتون كما فعل كل من أرهينيوس وبرونشتد - لوري. كذلك يجب أن نذكر أن برونشتد اهتم أكثر بالقاعدة حيث إنها هي الجزيء أو الأيون الذي يمتلك زوجاً من الإلكترونات غير المشاركة، والذي يجذب إليه البروتون، أما الحمض فهو المادة التي تمنح هذا البروتون للقاعدة.

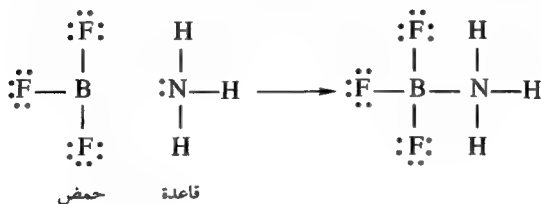
وتبعاً لذلك فإن أي جزيء أو أيون يستطيع أن يشارك بزوج من الإلكترونات مع بروتون، فإنه يصبح قادراً على مشاركة هذا الزوج من الإلكترونات مع أي مادة أخرى.

وقد اعتمد العالم لويس على هذا المبدأ؛ فعرف القاعدة على أنها المادة التي تمتلك زوجاً من الإلكترونات غير المشاركة، ويمكنها من خلاله تكوين رابطة تساهمية مع أي ذرة أخرى أو أيون.

كذلك عرف لويس الحمض على أنه المادة التي يمكن أن تستقبل زوجاً من الإلكترونات من أي قاعدة، وتكون معها رابطة تساهمية.

وبلاحظ أن لويس استخدم زوج الإلكترونات بدلاً من استخدام البروتون لتكوين رابطة تساهمية.

وطبقاً لقاعدة لويس يمكن تمثيل تفاعل حمض مع قاعدة على الوجه التالي:

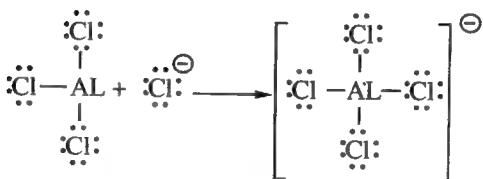
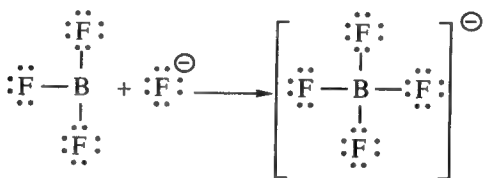


وجدير بالذكر أن كثيراً من أحماض وقواعد لويس يمكن معايرتها بعضها ببعض باستخدام دليل مناسب، بنفس الأسلوب الذي تتم به معايرة الأحماض والقواعد العادية.

ويلاحظ أن أي قاعدة في نظام برونشتد تكون أيضاً قاعدة في نظام لويس، على حين يتسع تعريف لويس للحمض مما أضاف عديداً من المركبات الأخرى التي تعد أحماض لويس.

ومن المركبات التي تعد من أحماض لويس:

١ - الجزيئات والذرات التي تكون فيها الثمانيات غير مكتملة، ومن أمثلتها:



٢ - الكاتيونات البسيطة ويمكن أن تكون أحماض لويس، ومن أمثلتها:



٣ - بعض ذرات العناصر التي يمكن أن تعمل كأحماض لويس، ومن أمثلتها:



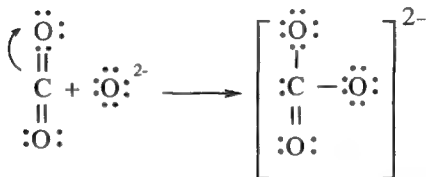
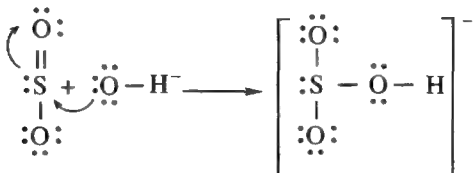
٤ - بعض المركبات التي تكون ذراتها المركزية قادرة على اتساع مدارات التكافؤ

فيها، وبذلك تعمل كأحماض لويس، ومن أمثلتها:





٥ - بعض المركبات التي بها روابط متعددة يمكن أن تعمل كأحماض لويس :



المذيبات كأنظمة حمضية أو قاعدية:

في الأنظمة التي تحتوي على مذيبات أخرى غير الماء، يكون الحمض هو تلك المادة التي تعطي المذيب خواص الكاتيون، وتكون القاعدة هي تلك المادة التي تعطي المذيب خواص الأنيون.

ويوضح الجدول التالي بعض أنظمة المذيبات المختلفة:

قاعدة تقليدية	حمض تقليدي	المذيب	أيون حمضي	أيون قاعدي
NaOH	HCl	H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻
NaNH ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻
K(NHOH)	NH ₂ OH.HCl	NH ₂ OH	NH ₃ OH ⁺	NHOH ⁻
CH ₃ COONa	HCl	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻

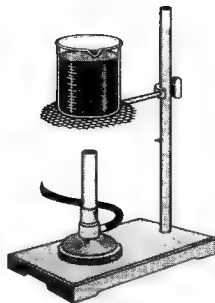
ويعد الماء والنشادر وحمض الأسيتيك من أهم هذه الأنظمة وهي تستخدم كثيراً في البحوث العلمية كمذيبات، ويمكن أن تلعب دوراً هاماً كحمض أو قاعدة تبعاً لنوع هذا المذيب والمادة المذابة فيه.



الباب التاسع

الغازات الخاملة

Inert Gases



الغازات الخاملة هي مجموعة من العناصر التي تتصف بعدم قابليتها للتفاعل، وهي غازات الهليوم، والنيون، والأرجون، والكريبتون، والزينون، والرادون.

وتوجد الغازات الخمسة الأولى منها في الهواء الجوي بنسب ضئيلة جداً، كما قد يوجد بعض منها ضمن مكونات الغاز الطبيعي أو ضمن مكونات بعض المعادن الطبيعية، مثل الهليوم، أما الرادون فينبعث في أثناء التحلل الإشعاعي لعنصر الراديوم.

ويوضح الجدول التالي الوزن الذري لهذه الغازات ونسب وجود كل منها في الغلاف الجوي للأرض.

الغاز الخامل	رمزه الكيميائي	وزنه الذري	النسبة المئوية لوجوده في الغلاف الجوي
الهليوم	He	٤.٠	٠.٠٠٠٥
النيون	Ne	٢٠.١٨٣	٠.٠٠١٥
الأرجون	Ar	٣٩.٩٤٤	٠.٩٣٣
الكريبتون	Kr	٨٣.٧٠	٠.٠٠٠٠٥
الزينون	Xe	١٣١.٣٠	٠.٠٠٠٠٠٦
الرادون	Rn	(٢٢٢)	—

طرق تحضيرها:

تحضر الغازات الخاملة بإسالة الهواء الجوي أولاً، ثم تقطيره تجزئياً، ويلاحظ أن درجات غليان كل من الهليوم والنيون أكثر انخفاضاً من كل من الأكسجين والنيتروجين، ولذلك فإن أولى نواتج التقطير التجزيئي للهواء المسال هو تصاعد هذين الغازين.

وبين الجدول التالي (٩ - ١) درجات غليان ودرجات تجمد هذه الغازات بالمقارنة بكل من غازي الأكسجين والنيتروجين عند ٧٦٠ مم زئبق:

جدول (٩ - ١)

الغاز الخامل	درجة الغليان	درجة التجمد (س)
الهليوم	- ٢٦٨,٩	- ٢٧٢,٢
النيون	- ٢٤٥,٩	- ٢٤٨,٦٧
الأرجون	- ١٨٥,٧	- ١٨٩,٢
الكريبتون	- ١٥٢,٩	- ١٦٩,٠
الزيتون	- ١٠٧,١	- ١٤٠,٠
الأكسجين	- ١٨٣,٠	- ٢٢٧,٠
النيتروجين	- ١٩٦,٠	- ٢١٠,٠

ويمكن فصل الهليوم عن النيون بتبريد خليطهما في الهيدروجين السائل عند -٢٥٢,٨س، فيتجمد غاز النيون ودرجة انصهاره -٢٤٨,٦٧س، في حين يبقى الهليوم في حالته الغازية؛ لأنه لا يتحول إلى سائل إلا عند -٢٦٨,٩س.

ويلاحظ أن الأرجون لا يتصاعد من الهواء المسال إلى بعد تبخر النيتروجين الذي يغلي عند -١٩٦س، ونظراً لتقارب درجة غليان الأرجون (-١٨٥,٧س) مع درجة غليان الأكسجين (-١٨٣س)، فإن الأرجون الناتج من تجزئة الهواء المسال يكون مختلطاً ببعض الأكسجين، ويمكن إعادة إسالة هذا الخليط وفصله تجزئياً عدة مرات حتى يصبح الغاز الناتج غنياً بالأرجون ولا يحتوي إلا على قليل من غاز الأكسجين، ويمكن عندئذ التخلص من بقايا غاز الأكسجين بالطرق الكيميائية مثل تأكسد فلز المغنسيوم الذي يمتص الأكسجين تاركاً غاز الأرجون في حالة نقية..



أما بالنسبة لغازي الكريبتون والزينون فإن درجات غليانها متباعدة كثيراً بعضها عن بعض، وكذلك عن درجات غليان كل من الأكسجين والنيتروجين، ولذلك يمكن الحصول عليهما في حالة نقية بالتقطير التجزيئي للهواء المسال مباشرة.

وتوصف هذه الغازات بأنها غازات خاملة؛ لأنها لا تكون مركبات ثابتة مع غيرها من العناصر، ولذلك يوصف تكافؤها بأنه مساو للصفر، وتوضع في الجدول الدوري في المجموعة صفر. كذلك تبين من بعض الدراسات أن جزيئاتها أحادية الذرات "Monoatomic".

والسبب في عدم قابلية هذه الغازات للتفاعل الكيميائي هو أن المدارات الخارجية لذراتها تعد مدارات متكاملة، أي تحتوي على ثمانية إلكترونات، فيما عدا الهليوم الذي تحتوي ذرته على مدار واحد به إلكترونين فقط، وهذه التراكيب الإلكترونية ذات ثبات كامل يجعل هذه الذرات غير قادرة على استخدام إلكتروناتها لتكوين روابط كيميائية مع غيرها من العناصر.

ويبين الجدول التالي (٩ - ٢) عدد الإلكترونات الموجودة بذرات الغازات الخاملة وتوزيعها بين المدارات المختلفة، ويلاحظ أن أقصى عدد من الإلكترونات يمكن أن يوجد في مدارها الأول هو ٢، وأن أقصى عدد من الإلكترونات يمكن أن يوجد في المدار الأخير لذراتها هو ٨.

جدول (٩ - ٢)

الغاز الخامل	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
الهليوم	٢	٢
النيون	٢، ٨	١٠
الأرجون	٢، ٨، ٨	١٨
الكريبتون	٢، ٨، ١٨، ٨	٣٦
الزينون	٢، ٨، ١٨، ١٨، ٨	٥٤
الرادون	٢، ٨، ١٨، ٣٢، ١٨، ٨	٨٦

وقد بينت بعض الدراسات الحديثة أن بعض هذه الغازات الخاملة يمكن له أن يدخل في تفاعل كيميائي تحت ظروف خاصة، وأول من حضر مركباً من هذه الغازات الخاملة هو الكيميائي الكندي «نيل بارتلت» "Neil Bartlett"؛ فقد تمكن من استخدام هكسافلوريد البلاتين (PtF_6) في نزع إلكترون من المدار الخارجي للزئبق وتكوين مركب ($XePtF_6$)، وهو مركب متوسط الثبات. ويوجد اليوم أكثر من مائة مركب من غازات الكريبتون والزينون على هيئة فلوريدات وكلوريدات وأكاسيد.

الهليوم:

اكتشف عام ١٨٦٨ بواسطة «يانسن» "P. Janssen" في طيف الشمس، ولهذا أطلق عليه اسم الهليوم، وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية وتعني الشمس، وقد حضر لأول مرة بواسطة «رامزي» "Ramsay" عام ١٨٩٥ بفصله من أحد المعادن الأرضية، واكتشف وجوده ضمن نواتج الانحلال الإشعاعي لعنصر الراديوم، ثم فصل بكميات كبيرة من الغاز الطبيعي في الولايات المتحدة.

وقد استخدم الهليوم في ملء البالونات أو المناطيد بدلاً من غاز الهيدروجين، وتصل قوة رفعه إلى نحو ٩٢٪ من قوة رفع غاز الهيدروجين، ولكنه يفضل الهيدروجين في أنه غير قابل للاشتعال، كذلك استخدم الهليوم في علاج بعض أمراض التنفس، واستخدام مخلوطه مع غاز الأكسجين في أجهزة تنفس الغواصين ورواد الفضاء، كما استخدم الهليوم السائل في عمليات التوضيل الفائقة.

النيون:

اكتشف عام ١٨٩٨ بواسطة «رامزي وترافرس» "W. Ramsay & M. Travers" في الغلاف الجوي للأرض بنسبة خمسة عشر جزءاً في المليون، ويستخدم النيون في ملء أنابيب الزجاج المستخدمة في الإعلانات، ولهذا فهي تسمى «أنابيب النيون»، ويوضع فيها النيون تحت ضغط مخفف، وعند حدوث تفريغ كهربائي يتوهج النيون بوهج أحمر برتقالي.

الأرجون:

اكتشف عام ١٨٩٤ بواسطة «رامزي ورايلي»، وهو يوجد في الهواء الجوي بنسبة ٩٣٣ جزء في كل مائة ألف جزء من الهواء، كما ينتج من الانحلال الإشعاعي لعنصر البوتاسيوم ٤٠، ويستخدم غاز الأرجون في صنع أنواع خاصة من المصابيح الكهربائية، وهي تعرف باسم المصابيح المملوءة بالغاز "Gas filled Lamps"، ويحيط فيها

بفتيل التنجستن جو من غاز الأرجون مما يسمح برفع درجة حرارة الفتيل بنحو ٥٠٠ م
لزيادة توهجه، دون أن يفسد المصباح.

الكريبتون والزينون:

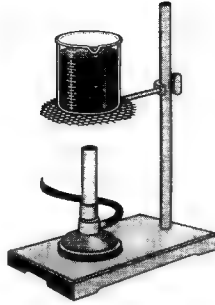
اكتشفا عام ١٨٩٨ بواسطة «رامزي وترافرس»، ويوجد الكريبتون في الهواء الجوي
بنسبة ضئيلة جدا، وقد اشتق اسمه من كلمة إغريقية تعني «الخفي». كذلك سمي
الزينون بهذا الاسم الذي يعني في اللغة الإغريقية «الغريب أو الزائر» لوجوده في الهواء
الجوي بنسبة لا تزيد على ستة أجزاء في كل بليون جزء من الهواء الجوي. يستخدم
كل من الكريبتون والزينون في أنابيب الفلورسنت وفي صنع المصابيح بدلاً من
الأرجون، وفي أشعة الليزر وفي التصوير الضوئي فائق السرعة.



الباب العاشر

الهيدروجين

(H) Hydrogen



الهيدروجين غاز في درجات الحرارة العادية، عدده الذري ١، ووزنه الذري ١.

ولا يوجد غاز الهيدروجين في الغلاف الجوي للأرض إلا بنسبة ضئيلة جداً لا تزيد على جزء واحد في المليون، ولكنه يوجد متحداً مع غاز الأكسجين على هيئة الماء الذي يملأ البحار والمحيطات، كما يوجد قدر صغير من هذا الماء في قشرة الأرض قد يصل إلى نحو ٢ ٪ على أكثر تقدير.

تحضير الهيدروجين:

كان العالم الإنجليزي «كافنديش» "Cavendish" هو أول من اكتشف وجود غاز الهيدروجين عام ١٧٦٦ عندما لاحظ تصاعد غاز قابل للاشتعال عند إذابة بعض الفلزات في الأحماض المخففة.

وتنتقل كميات كبيرة من غاز الهيدروجين عند التقطير الإتلافي للفحم، ويحتوي غاز الإضاءة الناتج من هذه العملية على نحو ٥٠ ٪ بالمجم من غاز الهيدروجين، وهو يستخلص من هذا الغاز بالتبريد حيث تتكشف أغلب مكونات هذا الغاز ويبقى الهيدروجين في حالته الغازية.

وأهم طرق تحضير الهيدروجين ما يلي:

١ - بتفاعل الفلزات مع الأحماض:

الفلزات التي تحل محل الهيدروجين في الأحماض المخففة هي المغنسيوم، والالومنيوم، والحديد، والزنك، والقصدير.



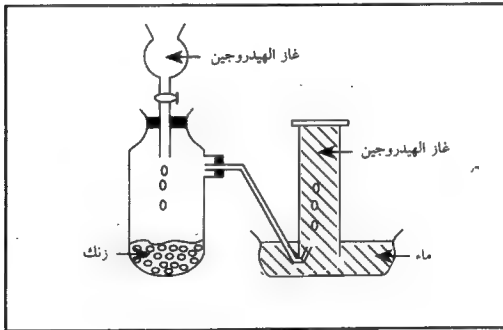
كبريتات الزنك



كلوريد القصدير

أما الفلزات الأخرى مثل الفضة، والنحاس، والزنك، فهي تذوب في الأحماض المؤكسدة مثل حمض الكبريتيك المركز، أو حمض التريك، ولكنها لا تحل محل هيدروجين الحمض، ولكنها تتأكسد مع اختزال الحمض نفسه، فيختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت، ويختزل حمض التريك إلى أكاسيد التروجين.

ويحضر غاز الهيدروجين في المعمل بتفاعل فلز الزنك مع حمض الكبريتيك في جهاز كالمبين في شكل (١٠ - ١):



شكل (١٠ - ١)

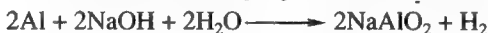
ويعتمد تفاعل الحمض مع الزنك على وجود بعض الشوائب في الفلز، فالزنك النقي لا يذوب في حمض الكبريتيك المخفف، ولهذا فإن غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل حمض الكبريتيك مع فلز الزنك التجاري يحتوي عادة على بعض الشوائب الغازية مثل الأرسين AsH_3 أو الفوسفين PH_3 ، وقليل من غاز كبريتيد الهيدروجين

H₂S، وغاز ثاني أكسيد الكبريت SO₂، ويمكن التخلص من هذه الشوائب بإمرار الغاز في محاليل خاصة أو في إحدى القلويات.

ويمكن زيادة نشاط الزنك النقي بتغطية سطحه بطبقة من النحاس لتكوين ما يعرف باسم «مزدوج النحاس والخارصين» "Zinc Copper Couple"، ويبلغ من نشاط هذا المزدوج أنه يتفاعل مع الماء عند درجة الغليان.

٢ - بتفاعل الفلزات مع القلويات:

يمكن تحضير غاز الهيدروجين بتفاعل بعض الفلزات مثل الألومنيوم والزنك والسليكون مع هيدروكسيد الصوديوم، وتكفي درجة الحرارة الناتجة من إذابة هيدروكسيد الصوديوم الصلب في الماء لبدء التفاعل الذي يستمر نشيطاً بعد ذلك.



الومينات الصوديوم



زنكات الصوديوم



ويمكن في هذه التفاعلات الحصول على نحو متر مكعب من غاز الهيدروجين في معدل الضغط ودرجة الحرارة من نحو ٠.٨ كيلو جرام من الألومنيوم أو نحو ٢.٩ كيلو جرام من الزنك.

٣ - بتفاعل الفلزات مع الماء:

تختلف الفلزات في الطريقة التي تتفاعل بها مع الماء ومثال ذلك:

أ - يتفاعل الصوديوم والبوتاسيوم بشدة مع الماء حتى أن غاز الهيدروجين المتصاعد قد يشتعل في هذا التفاعل، ويمكن التحكم في شدة التفاعل باستخدام ملغم الصوديوم الذي قد يحتوي على مركب مثل NaHg₂.



ب - لا يتفاعل الألومنيوم مع الماء في درجات الحرارة العادية، ولكن ملغم الألومنيوم يتفاعل مع الماء مع تكوين هيدروكسيد الألومنيوم وانطلاق غاز الهيدروجين.

ج - يشتعل المغنسيوم عند تسخينه في تيار من بخار الماء مكوناً أكسيد المغنسيوم مع تصاعد الهيدروجين، ويتفاعل ملغم المغنسيوم مع الماء البارد مكوناً هيدروكسيد المغنسيوم والهيدروجين.



د - يتفاعل فلز الزنك مع بخار الماء مكوناً أكسيد الزنك مع انطلاق غاز الهيدروجين، أما مزدوج الزنك والنحاس الذي يحضر بغمس شريط من الزنك في محلول كبريتات النحاس، فلا يتفاعل إلا مع الماء عند درجة الغليان .



هـ - يتفاعل فلز الحديد مع بخار الماء مكوناً أكسيد الحديد مع انطلاق غاز الهيدروجين .



وهذا التفاعل تفاعل انعكاسي، ويتوقف اتجاه التفاعل على النسبة بين كمية المادة المتفاعلة أو الناتجة؛ فعند زيادة كمية بخار الماء يسري التفاعل في الاتجاه الطردي لتكوين مزيد من الهيدروجين، وعند زيادة كمية الهيدروجين في وسط التفاعل يسري التفاعل في الاتجاه العكسي لاختزال أكسيد الحديد.

٤ - يتفاعل بعض اللافلزات مع الماء:

عند إمرار بخار الماء على الفحم المسخن إلى درجة حرارة عالية (نحو ١٠٠٠°س) يتكون خليط من غاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون .



ويعرف هذا الخليط باسم «غاز الماء» "Water Gas"، ويمكن فصل غاز الهيدروجين منه بتبريده إلى -٢٠٠°س بواسطة الهواء المسال، وبذلك يتجمد أول أكسيد الكربون وما قد يكون به من شوائب أخرى، ويتبقى الهيدروجين على هيئة غاز في حالته النقية.

وعندما لا توجد ضرورة لتنقية غاز الهيدروجين الناتج في هذا التفاعل يمكن زيادة كمية بخار الماء كي تتفاعل مع أول أكسيد الكربون. ويتم هذا التفاعل عادة في وجود عامل مساعد عند ٤٠٠°م، وهو يؤدي إلى تكوين جزيء آخر من الهيدروجين، وتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون .



ويمكن امتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون في الماء تحت الضغط وإزالة ما تبقى من أول أكسيد الكربون بامتصاصه في محلول نشادري لأحد أملاح النحاس.

٥ - بتفاعل الميثان مع بخار الماء:

يتفاعل الميثان مع بخار الماء عند درجة حرارة تزيد على ١١٠٠°س، وفي وجود حافز لتكوين غاز الماء، أي خليط من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون..



وبعد فصل غاز الهيدروجين، يستخدم غاز أول أكسيد الكربون الناتج لتكوين مزيد من غاز الهيدروجين بمفاعله مع بخار الماء بالطريقة السابقة.

٦ - بالتحليل الكهربائي للماء:

الماء النقي لا يوصل التيار الكهربائي، ويمكن المساعدة على توصيل الماء للتيار بإضافة قليل من أحد الأحماض أو القلويات..



ويفضل عادة استخدام إحدى القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم عند التحليل الكهربائي للماء؛ لأن الحمض المستخدم قد يتحلل بواسطة التيار ويعطي بعض النواتج الثانوية غير المرغوب فيها، أما في وجود القواعد؛ فإن غاز الهيدروجين الناتج يكون نقياً وخالياً من الشوائب.

ويفضل عادة استخدام هيدروكسيد الباريوم عند إجراء عملية التحليل الكهربائي للماء.

كذلك تتكون كميات كبيرة من غاز الهيدروجين عند التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم في صناعة الصودا الكاوية.

الخواص الفيزيائية لغاز الهيدروجين

الهيدروجين غاز لا لون له ولا رائحة، كثافته ٠.٠٨٩٩ جم/لتر عند درجة الصفر المئوي، وتحت ضغط ٧٦٠ ملمتر زئبق، وهو بذلك يعد أخف من جميع الغازات المعروفة، ولهذا استخدم فيما مضى في ملء البالونات والمناطيد، ولكن نظراً لقابليته للاشتعال فقد استبدل بعد ذلك بغاز الهليوم وهو أثقل قليلاً من الهيدروجين، ولكنه أخف من الهواء.

ونظراً لخفة وزن الهيدروجين؛ فهو سريع الانتشار وذلك تمثيلاً مع قانون جراهام للانتشار الذي ينص على أن سرعة انتشار الغاز تتناسب تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته.

وغاز الهيدروجين لا يذوب بسهولة في الماء؛ فهو لا يذوب في الماء البارد عند ٨°م إلا بنسبة ٢٪ بالحجم فقط، بالمقارنة بغاز الأكسجين الذي يذوب في الماء عند هذه الدرجة بنسبة ٤٪ بالحجم.

ويمكن تحول غاز الهيدروجين إلى سائل؛ وذلك بتبريده بواسطة الهواء المسال تحت الضغط، ثم السماح للغاز البارد والمضغوط بالتمدد خلال فتحة ضيقة فتتخفض درجة حرارته عند تمدده، ويتحول إلى سائل يغلي عند -٢٥٢,٨°، ويستعمل الهيدروجين السائل في عمليات التبريد إلى درجات حرارة بالغة الانخفاض، ولا يقل عنه في درجة غليانه إلا غاز الهليوم الذي يغلي عند -٢٦٩°س، ويمكن استخدام طريقة إسالة الهيدروجين في تنقيته في وجود بعض الفحم المنشط، فعند هذه الدرجة المنخفضة يتحول أغلب ما به من شوائب إلى مواد صلبة.

ويعد الهيدروجين السائل من أخف السوائل المعروفة، وتصل كثافته إلى ٠,٠٧، وذلك بمقارنته بسائل الهليوم الذي تصل كثافته إلى ٠,١٥، وكذلك ببعض السوائل العضوية التي تزيد كثافة أخفها على ٠,٧.

ويلاحظ أن الفرق بين كثافة الهيدروجين السائل، وبخاره (أي الغاز) صغير جداً حتى إنه يصعب تحديد كل من الطور السائل والبخار.

ويمكن تحويل الهيدروجين السائل إلى مادة جامدة بتبخيره تحت ضغط منخفض فيتحول إلى مادة متبلورة تنصهر عند -٢٥٩°س، ويعد الهيدروجين الصلب أخف المواد المعروفة على الإطلاق؛ إذ تصل كثافته إلى نحو ٠,٠٧٦، بالمقارنة بالهليوم الصلب الذي تصل كثافته إلى نحو ٠,٥٣ فقط.

ويتميز الهيدروجين بقابليته للذوبان في عديد من الفلزات، وبذلك تصبح له القدرة على النفاذ من الأغشية الفلزية، ويعد الباليديوم من أكثر الفلزات قدرة على امتصاص غاز الهيدروجين، فهو يمتص نحو ٩٠٠ جم من الغاز تحت الضغط الجوي المعتاد، ولكنه يطلق هذا الغاز مرة أخرى عند تسخينه، وبذلك يمكن استخدامه في تنقية غاز الهيدروجين.

الخواص الكيميائية لغاز الهيدروجين:

١ - الاتحاد بالأكسجين لتكوين الماء:

يحترق غاز الهيدروجين في الهواء أو في جو من غاز الأكسجين مكوناً الماء..



ويحدث هذا التفاعل عادة عند ٥٨٠°س، وعندما يكون خليط غازي الهيدروجين والأكسجين جافاً وخالياً من آثار الماء؛ فإن التفاعل بينهما لا يحدث مهما طال الوقت عليهما معاً، وحتى لو رفعتنا درجة حرارتهما.

ويتم التفاعل بين الغازين في درجات الحرارة العادية عند وجود عامل مساعد مثل فلز البلاتين الممزجاً تجزئاً دقيقاً، وسريعاً ما ترتفع درجة حرارة الخليط إلى حد يشتعل فيه الخليط بلهب واضح، وقد تصل سرعة التفاعل إلى ما يشبه الانفجار، وقد استخدمت هذه الظاهرة في صنع مصباح للإنضاءة عرف باسم «مصباح دوبراينتر» "Doebereiner"، تسلط فيه حزمة من غاز الهيدروجين على كتلة من البلاتين الإسفنجي فتشتعل بلهب واضح في أكسجين الهواء، وقد استخدم نفس المبدأ في إشعال أبخرة البنزين أو أبخرة الكحول الميثيلي في بعض قداحات إشعال السجائر.

٢ - الاتحاد بالهالوجينات:

يتحد الهيدروجين مع الفلور بعنف شديد حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جداً مثل حرارة الهيدروجين الصلب (-٢٥٩°س)، وهي درجة الحرارة التي تقف عندها أغلب التفاعلات الكيميائية، وينفجر خليط الهيدروجين والفلور عند تعريضه لضوء الشمس، ويتكون في التفاعل فلوريد الهيدروجين..



فلوريد الهيدروجين

ويبلغ ميل الفلور للاتحاد بالهيدروجين أنه يستطيع أن ينتزعه من جزيء الماء مع ظهور ضوء وحرارة.

ويتحد غاز الهيدروجين بغاز الكلور بصورة تدريجية في الضوء المباشر، ولكن الخليط قد ينفجر بعنف عند تعريضه إلى ضوء الشمس المباشر أو عند رفع درجة حرارته، ويتكون في التفاعل كلوريد الهيدروجين.



أما اليود فيتفاعل مع الهيدروجين جزئياً وببطء شديد حتى عند درجات الحرارة العالية مكوناً يوديد الهيدروجين، والسبب في ذلك أنه عند هذا الدرجات العالية من الحرارة يتفكك جزء من يوديد الهيدروجين المتكون إلى اليود والهيدروجين مرة أخرى حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان..



٣ - التفاعل مع اللافلزات الأخرى:

يتحد غاز الهيدروجين بالكبريت المنصهر مكوناً كبريتيد الهيدروجين..



كذلك يتحد بالهيدروجين مكونًا النشادر، وعادة ما يحتاج هذا التفاعل إلى رفع درجة الحرارة واستخدام الضغط (٤٠٠ س، ١٠٠ جو)، مع استخدام عامل مساعد مثل الحديد وقليل من أكسيد البوتاسيوم والالومنيوم، ويتكون في هذا التفاعل النشادر طبقًا للتفاعل المتزن التالي:



ويتفاعل غاز الهيدروجين مع الكربون عند درجة الاحمرار مكونًا قدرًا صغيرًا من غاز الميثان، ولكنه يكون غاز الأسيتلين عند درجة حرارة القوس الكهربائي.



الأسيتلين

٤ - الاتحاد بالفلزات:

يتحد الهيدروجين مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم، وكذلك مع الكالسيوم، مباشرة مكونًا ما يعرف بالهيدريدات..



هيدريد الكالسيوم

ويعتقد أنه يتفاعل أيضًا مع بعض الفلزات الأخرى مثل الباليوم والنيكل والنحاس، ولكن هذه الهيدريدات سريعة التفكك، ولهذا فهي تستخدم في عمليات اختزال المركبات العضوية مثل اختزال الإيثيلين إلى الإيثان في وجود فلز النيكل.



إيثيلين

إيثان

ولا تعرف طبيعة مثل هذه الهيدريدات مع الفلزات الثقيلة؛ لأنها تتغير من حالة إلى أخرى، ولهذا يعتقد أنها محاليل صلبة في الفلز نفسه، وليس لها وجود حقيقي على هيئة طور منفصل.

ويتحد الهيدروجين أيضًا بالزرنيخ والانتيمون، وعند تحضير الغاز في وجود بعض هذه الفلزات أو بعض مركباتها يتكون منها الأرسين والاستبين..



٥ - الهيدروجين كعامل مختزل:

يتفاعل غاز الهيدروجين مع أغلب الأكاسيد ويختزلها إلى الفلز ويخار الماء، ومثال ذلك اختزال أكسيد النحاس . .



وقد استخدم هذا التفاعل بواسطة العالم «دوماس» "Dumas" لتحديد تركيب الماء . كذلك يختزل أكسيد الحديد بواسطة غاز الهيدروجين إلى فلز الحديد والماء، وهو تفاعل انعكاسي يمكن أن يسري في الاتجاهين، ويلاحظ أن النصف الأيمن لهذا التفاعل يمثل طريقة تحضير غاز الهيدروجين من الحديد والماء.



وهناك بعض الأكاسيد التي لا يمكن اختزالها بواسطة غاز الهيدروجين، ومن أمثلتها أكسيد الصوديوم، وأكسيد المغنسيوم.

كذلك هناك عوامل أخرى تطلق غاز الهيدروجين، ويمكنها اختزال بعض المواد التي لا يمكن اختزالها بواسطة الغاز نفسه، ومثال ذلك أنه لا يمكن اختزال حمض النتريك بواسطة غاز الهيدروجين، ولكن يمكن اختزاله بواسطة القصدير وحمض الهيدروكلوريك إلى الهيدروكسيلاتين.



كذلك يمكن اختزال حمض النتريك بواسطة الزنك وهيدروكسيد الصوديوم إلى النشادر . .



ويطلق على الهيدروجين الناتج في هذه التفاعلات اسم الهيدروجين حديث التولد "Nascent Hydrogen"، وهو أكثر نشاطاً، وله قدرة عالية على الاختزال.

الأورثوهيدروجين والباراهيدروجين

تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحتوي على بروتون واحد يحمل الشحنة الموجبة، ويدور حولها إلكترون واحد يحمل الشحنة السالبة، ويتكون جزيء الهيدروجين بارتباط ذرتين منه معاً حيث تشترك نواتاهايتين الذرتين في جذب الإلكترونين، وبذلك يغطي مدار هذين الإلكترونين نواتي الذرتين معاً.

وقد بينت بعض الدراسات الحديثة أن نواتي هاتين الذرتين تدور كل منهما حول محورها، وينشأ عن ذلك احتمالان ؛ فإما أن تدور كل منهما حول محورها في نفس الاتجاه، أي أن اتجاه لفهما يكون متوازيًا "Parallel" كما في الأورثوهيدروجين، وإما

أن تدور كل منهما في اتجاه معاكس للنف النواة الأخرى، أي يكون لهما مبعاكساً "Antiparallel" كما في الباراهدروجين.



ونظراً لأن الاختلاف بين هذين النوعين فقط في طريقة لف أو دوران نواتيهما؛ فإن خواصهما الكيميائية تظل كما هي ومتشابهة تماماً، ولكن الحرارة النوعية لكل منهما تختلف عن الأخرى حيث تكون الحرارة النوعية للباراهدروجين أعلى من الحرارة النوعية للأورثوهدروجين.

ويعتقد أن الهدروجين العادي عند درجة حرارة الغرفة يحتوي على ثلاثة أجزاء من الأورثوهدروجين إلى جزء واحد من الباراهدروجين، وتزداد نسبة الباراهدروجين كلما انخفضت درجة الحرارة في وجود عامل مساعد، وقد تصل نسبته إلى نحو ١٠٠٪ عند درجة حرارة غليان الهدروجين السائل (٢٥٢.٨°س)، ثم يبدأ في التحول بعد ذلك بارتفاع درجة الحرارة، إلى الأورثوهدروجين نتيجة لتكون بعض ذرات الهدروجين النشيطة كما يلي:



ويساعد على هذا التحول وجود بعض الفلزات مثل البلاتين والباريوم، وحتى الكربون المنشط له نفس التأثير.

"Atomic Hydrogen" الذري

ترتبط ذرتا الهدروجين المكونتان لجزيء الغاز ارتباطاً وثيقاً، حتى أنه تصعب تفكيك جزيء الهدروجين إلى الذرات المكونة لها إلا باستخدام طاقة عالية، مثل تعريض جزيئات الهدروجين إلى شرارة كهربائية، والذرات الناتجة بهذا الأسلوب تصف بنشاطها الزائد الذي يزيد كثيراً على نشاط الجزيئات العادية للغاز، وهي تبقى على هيئتها الذرية قدر ما الزمن لا بأس به، وتختزل الأكاسيد وتتفاعل مع اللافلزات في درجات الحرارة العادية وتتحد بالأكسجين مكونة الماء وفوق أكسيد الهدروجين H_2O_2 .

وتصل طاقة تفكيك جزيئات الهدروجين إلى نحو ١٠٠.٠٠٠ كالوري؛ ولهذا فإن الذرات الناتجة لا تتحد معاً بمجرد اصطدامها بعضها ببعض؛ لأن الطاقة العالية التي استخدمت في تكوينها يجب أن يعاد امتصاصها بواسطة جسم آخر خلافاً للهدروجين، ويمكن مشاهدة ذلك إذا وضعنا سلكاً من البلاتين في تيار من الهدروجين الذري، فهو سيتوهج، وقد ينصهر نتيجة لامتصاصه هذه الطاقة العالية

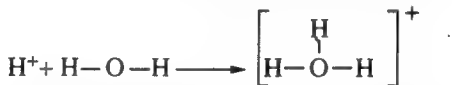
نظائر الهيدروجين

يحتوي غاز الهيدروجين العادي على ثلاثة نظائر هي الهيدروجين العادي وتكون ذرته من بروتون واحد وإلكترون واحد؛ ولذلك فإن عدده الذري ١، ووزنه الذري ١ أيضاً، ويعرف أحياناً باسم بروتويوم "Protium"، ورمزه الكيميائي (H)، ويسمى النوع الثاني ديوتيريوم "Deuterium"، وتكون نواة ذرته من بروتون واحد ومن نيوترون واحد يدور حولهما إلكترون واحد؛ ولذلك فإن وزنه الذري ٢، وعدده الذري ١، ورمزه الكيميائي (D)، أما النوع الثالث فهو التريتيوم "Tritium"، وتكون نواة ذرته من بروتون واحد ومن نيوترونين، ولذلك فإن وزنه الذري ٣، ولكن عدده الذري ١، ورمزه الكيميائي (T).

ويوجد الديوتيريوم في غاز الهيدروجين بنسبة ضئيلة لا تتعدى ١ : ٦٩٠٠، على حين يوجد به التريتيوم على هيئة آثار ضئيلة جداً لا تزيد على جزء واحد في كل عشرة آلاف جزء من الهيدروجين.

سلوك غاز الهيدروجين

يمكن اعتبار الهيدروجين فلزاً في بعض خواصه، فهو يتأين في المحاليل على هيئة أيون موجب كما في حالة الأحماض، ولكن هذا الأيون عبارة عن بروتون؛ ولذلك فإنه يتحد مع جزيء من الماء مكوناً ما يعرف بأيون الهدرونيوم "Hydronium ion".



ويمكن كذلك اعتبار الهيدروجين لافلزاً فهو يشبه الهالوجينات في أنه غاز ويتفاعل مع بعض الفلزات مكوناً هيدريدات يكون فيها الهيدروجين على هيئة أيون سالب التكهرب كما في حالة هيدريد الصوديوم Na^+H^- .

وفي أغلب الحالات يتكون الهيدروجين مركبات غير أيونية عن طريق الرابطة التساهمية كما في كثير من المركبات العضوية مثل الميثان CH_4 والإيثان C_2H_6 وغيرهما من المركبات.

استخدامات غاز الهيدروجين

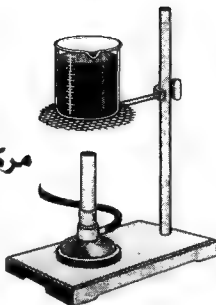
رغم الكمية الصغيرة من غاز الهيدروجين التي توجد بالغلاف الجوي للأرض، إلا أنه من أكثر العناصر وفرة في هذا الكون، ويستخدم الهيدروجين في البحوث النووية وفي هدرجة الزيوت والدهون، وفي تكوين الهدروكربونات، وفي صنع النشادر،

واختزال الخامات الفلزية، وفي غير ذلك من الأغراض الصناعية، كما يستعمل وقوداً لإطلاق الصواريخ وسفن الفضاء.

ويكون الهيدروجين نحو ١٠٪ من وزن جسم الإنسان، وهو يدخل في تركيب المادة الحية، وفي تركيب الأحماض والقواعد والكحولات والكربوهيدرات والبروتينات، وغيرها من المواد العضوية، كما أنه يكون مع الكربون زيت البترول الذي يعد واحداً من أهم مصادر الطاقة اليوم.



الباب الحادي عشر مركبات الهيدروجين مع الأكسجين الماء وفوق أكسيد الهيدروجين



الماء (H_2O)

يوجد الماء في حالته الحرة في البحار والمحيطات التي تغطي نحو ٧٠٪ من سطح الكرة الأرضية، كذلك توجد بعض المياه تحت سطح الأرض على هيئة المياه الجوفية التي تظهر أحياناً على سطح الأرض على هيئة ينابيع ينطلق منها الماء والبخار، ويوجد الماء أيضاً على هيئة بخار في الهواء، وقد تصل نسبته فيه إلى نحو ٤٪ في بعض المناطق، وعندما يبرد هذا البخار يسقط على سطح الأرض على هيئة أمطار.

ويوجد الماء متحداً في كثير من صخور الكرة الأرضية على هيئة ما نسميه بماء التبلور كما يملأ الماء خلايا الكائنات الحية من نبات وحيوان، وهو يعد الوسط الذي تجري فيه جميع التفاعلات الحيوية في أجسام هذه الكائنات.

أنواع المياه الطبيعية

أهم مصادر المياه الطبيعية هي مياه الأمطار ومياه البحار والمحيطات، ومياه الأنهار والبحيرات، ومياه الثلجات، والمياه الجوفية. ولا تختلف هذه الأنواع في التركيب الكيميائي لمياهها، ولكنها قد تختلف في بعض محتويات هذه المياه.

أ - مياه الأمطار:

عندما تنخفض درجة حرارة الجو يتكثف بخار الماء الموجود بالهواء ويسقط على سطح الأرض على هيئة أمطار أو ثلج أو برَد "Hail" تبعاً للظروف الجوية السائدة.

وتعد مياه الأمطار من أنقى صور المياه الطبيعية، ولكنها قد تذيب بعض الغازات التي يحملها الهواء، وذلك في أثناء سقوطها خاصة في المناطق الصناعية التي تزداد في أجوائها نسبة ثاني أكسيد الكربون، وثاني أكسيد الكبريت، وبعض أكاسيد التروجين، ولذلك تسقط على هذه المناطق وما حولها ما يعرف باسم الأمطار الحمضية المحملة بالأحماض الناتجة من هذه الغازات عند ذوبانها في مياه المطر، وتسبب هذه الأمطار كثيراً من الأضرار للبيئة التي تسقط عليها؛ فهي تدمر بعض المحاصيل وتفسد مياه بعض البحيرات، وتسبب في موت كثير من أشجار الغابات، بالإضافة إلى ما تسببه من تآكل في المباني وفي جميع الهياكل الفلزية وغيرها.

ب - مياه البحار والمحيطات:

تحتوي مياه البحار والمحيطات على نسبة من الأملاح الذائبة فيها تصل إلى نحو ٣,٥ ٪، وقد تزيد هذه النسبة على ذلك في بعض البحار المغقلة، وخاصة في المناطق الحارة والجافة التي لا تسقط فيها الأمطار.

ويكوّن كلوريد الصوديوم نحو ٧٠ ٪ من كمية الأملاح الذائبة في مياه البحار والمحيطات، يلي ذلك أملاح المغنسيوم ثم الكالسيوم والبوتاسيوم، و تحتوي مياه البحار على بعض مركبات البروم والكبريت واليود (في الأعشاب البحرية)، وبعض مركبات البورون والسليكون (في أجسام الدياتومات) بالإضافة إلى بعض مركبات الفوسفور والباريوم والنحاس والزرنيخ والالومنيوم وبعض المركبات العضوية الناتجة من بقايا الكائنات البحرية الميتة.

وتحتوي مياه البحار والمحيطات كذلك على بعض غازات الهواء؛ مثل الأكسجين والتروجين وثاني أكسيد الكربون، وتصل نسبة ثاني أكسيد الكربون في مياه البحار إلى نحو خمسين ضعفاً بالنسبة لوجوده في الهواء، فهو يوجد في الماء بنسبة ١,٥ ٪، ولاتزيد نسبته في الهواء على ٣,٠ ٪ فقط، وهو يعتبر مصدراً رئيسياً لعنصر الكربون بالنسبة للكائنات البحرية الحية.

ومياه البحار والمحيطات أكثر كثافة من المياه العذبة، وتصل كثافتها إلى نحو ١,٠٢٨ عند درجة الصفر، وتتراوح درجة حرارتها بين الصفر أو أقل قليلاً في المناطق القطبية، وبين ٢٨س عند خط الاستواء.

جـ - مياه الثلجات "Glaciers":

تتكون الثلجات الجبلية عندما تنهار طبقات الجليد التي تغطي سفوح الجبال في المناطق الباردة، وتحرك هذه الثلجات ببطء على هيئة نهر من الجليد، وعندما تصل إلى منطقة دافئة ينصهر ما بها من جليد مكوناً نهراً طبيعياً أو بحيرة من البحيرات.

أما الثلجات القارية فهي توجد على هيئة غطاء هائل من الجليد كما في القارة القطبية الجنوبية أو في جرينلاند، وقد يصل سمك طبقات الجليد إلى ألف متر أو أكثر في بعض الأحيان. وتؤثر هذه الثلجات في مستوى سطح مياه المحيطات، فأي زيادة في كمية ما بها من جليد يقابلها نقص مماثل في مستوى مياه المحيط، وعندما تتحرك الثلجة القارية في اتجاه البحر تنفصل منها كتل كبيرة من الجليد تطفو فوق سطح المياه وتعرف باسم جبال الجليد العائمة، وتعد خطراً كبيراً على الملاحة في مثل هذه المناطق.

د - مياه الأنهار والبحيرات:

تعد مياه الأنهار والبحيرات من أهم مصادر المياه العذبة، وهي تحتوي على نسب صغيرة من الأملاح تتراوح بين ٥٠ - ١٠٠٠ جزء في المليون كما قد تحمل مياه الأنهار بعض المواد العالقة، وتنشأ الأنهار من سقوط مياه الأمطار على بعض المناطق الجبلية التي تملأ بعد ذلك الوديان أو تملأ بعض المنخفضات مكونة البحيرات.

هـ - المياه الجوفية:

تنشأ المياه الجوفية من تسرب بعض مياه الأمطار إلى باطن الأرض، وأغلب المياه الجوفية مياه عذبة، ولكن بعضاً منها قد يحتوي على أنواع من الأملاح تصل نسبتها إلى نحو ٢٠٠ - ٣٠٠ جزء في المليون، وعند وصول نسبة هذه الأملاح فيها إلى ٤٠٠ جزء في المليون؛ تصبح غير صالحة للشرب، وتعرف باسم «الماء المسوس» "Brackish Water".

وتخرج المياه الجوفية في بعض الأماكن على هيئة ينابيع، وقد يختلط فيها الماء بالبخار، وقد تستخدم بعض مياهها في العلاج الطبي لاحتواء مياهها على أملاح مثل كبريتات الصوديوم والمغنسيوم كما في «بادن بادن» بألمانيا، أو احتوائها على الكبريت كما في عين حلوان بجمهورية مصر العربية، أو تعبأ في زجاجات مثل مياه «فيشي» بفرنسا.

تركيب الماء

كان الاعتقاد السائد قديماً أن الماء عنصر بسيط لا يمكن تحليله إلى مكونات أخرى أبسط منه، إلى أن وضع العالم الإنجليزي «كافنديش» "Cavndish" أن الماء يتكون

باتحاد حجمين من غاز الهيدروجين بحجم واحد من غاز الاكسجين عندما مرر تياراً كهربائياً في الماء .

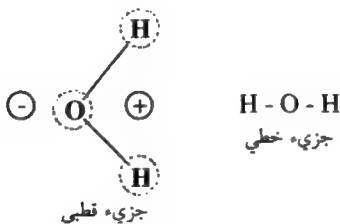
ويتكون الماء في كثير من التفاعلات الكيميائية، وخاصة في تفاعلات التعادل بين الأحماض والقواعد .



وهناك أكثر من نوع من جزيئات الماء فالأكسجين المعتاد قد يتحد بنظائر الهيدروجين وهي الديوتيريوم والتريتيوم، وبذلك تتكون ثلاثة أنواع من الماء هي H_2O ، D_2O ، T_2O . كذلك هناك نظائر لغاز الاكسجين وهي (O-16)، (O-17)، (O-18)، وقد يتحد كل من هذه النظائر بنظائر الهيدروجين مكوناً جزيئات جديدة من الماء .

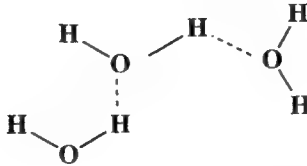
ويحتوي الماء العادي على نسب متفاوتة من هذه الجزيئات، ولكن أكثرها وجوداً في الماء هو أكسيد الديوتيريوم D_2O ، وهو يوجد في الماء العادي بنسبة ضئيلة، لا تزيد على جزيء واحد من D_2O بالنسبة لكل ستة آلاف جزيء من H_2O ، ولكنه يوجد في الماء بنسبة عالية عند التحليل الكهربائي للماء لمدة طويلة، ويعرف الماء المتبقي باسم الماء الثقيل، وهو يستعمل في تهدئة تفاعلات الانشطار النووي في المفاعلات النووية كما يستعمل أيضاً في بعض بحوث الكيمياء النووية .

وجزيء الماء ليس جزيئاً خطياً تترتب فيه الذرات الثلاث على خط واحد، ولكنه جزيء منحني لا يتطابق فيه مركز الشحنتين الموجبتين لذرتي الهيدروجين مع مركز الشحنة السالبة على ذرة الاكسجين ويصبح بذلك مثل المغنطيس له طرف سالب وطرف موجب، ولهذا يقال أن جزيئات الماء جزيئات قطبية "Polar Molecules".



تجميع جزيئات الماء:

تؤدي الخاصية القطبية إلى حدوث تجمع لجزيئات الماء، تنجذب فيه إحدى ذرات الهيدروجين في إحد الجزيئات (وهي الطرف الموجب) إلى ذرة الأكسجين في جزيء آخر (وهي الطرف السالب)، وبذلك تتكون ما تعرف باسم الرابطة الهيدروجينية بين مختلف الجزيئات "Hydrogen Bond". ويزداد هذا التجمع بانخفاض درجة الحرارة، وهو يؤدي إلى ظهور بعض الصفات الشاذة للماء في كثير من خواصها الطبيعية.



الخواص الفيزيائية للماء

الماء سائل لا لون له ولا رائحة، وزنه الجزيئي ١٨، ويغلي عند ١٠٠°س تحت الضغط الجوي المعتاد، ويتجمد إلى جليد عند درجة الصفر المئوي، وقد استخدمت هذه الثوابت مقياساً لدرجات الحرارة في صنع الترمومترات، وهو ما يعرف بالتدريج المئوي أو تدريج سلزيوس (نسبة إلى العالم السويدي الذي اقترح هذا التدريج ويرمز له بـ (°س)).

١ - درجات الغليان والتجمد:

تختلف درجة غليان الماء باختلاف الضغط الواقع عليها فهو يغلي عند ١٠٠°س تحت ضغط ٧٦٠ مم زئبق (الضغط الجوي المعتاد ويساوي ١ جو)، ويغلي عند ١٥٠°س في خزانات البخار الخاصة ببعض القاطرات البخارية تحت ضغط عدة أجواء، ويغلي عند ٩٠°س فوق قمة جبل ارتفاعه ثلاثة كيلومترات بسبب انخفاض الضغط الجوي.

ودرجة الحرارة الحرجة للماء التي لا يمكن فوقها إسالة البخار، أي التي لا يمكن أن يوجد الماء فوقها في حالة سائلة هي ٣٧٤°س، ويصل عندها الضغط الحرج للبخار إلى ٢١٧ جو.

وتقل درجة تجمد الماء قليلاً بالضغط بمقدار ٠.٠٠٧°س لكل واحد جو.

ب- الكثافة:

عند خفض درجة حرارة مادة ما؛ يقل حجمها وتزداد كثافتها ويتبع الماء هذه القاعدة في حدود معينة؛ فعند خفض درجة حرارة الماء تبدأ كثافته في الزيادة حتى تصل إلى أعلى قيمة لها عندما تصل درجة حرارة الماء إلى 4°C ، ولكن الماء يشذ عن هذه القاعدة بعد ذلك، فباستمرار خفض درجة الحرارة تبدأ كثافة الماء في النقصان حتى يتحول الماء إلى جليد، وبذلك يصبح حجم الجليد أكبر من حجم الماء، فالمتري المكعب من الماء يصبح حجمه 1.08 م^3 عند درجة الصفر أي عند تحوله إلى جليد.

كثافة الماء عند 10°C	0.958 جم/سم^3
كثافة الماء عند 4°C	1.000 جم/سم^3
كثافة الماء عند صفر 0°C	0.999 جم/سم^3

والسبب في هذا المسلك الشاذ للماء أن جزيئات الماء وهي على هيئة جليد تكون متجمعة معاً في أوضاع ثابتة وليست لها حرية في الحركة، وعند رفع درجة الحرارة من صفر إلى 4°C تتفكك الروابط الهيدروجينية وتصبح لهذه الجزيئات بعض الحرية في الحركة فيقترب بعضها من بعض وبذلك يقل الحجم، وترتفع الكثافة من 0.999 إلى 1.000 عند 4°C ، ثم تبدأ بعد ذلك جزيئات الماء في التباعد بعضها عن بعض برفع درجة الحرارة أكثر من ذلك ويقل تجمعها تدريجياً حتى تصل إلى 10°C وتصبح عندها كثافة الماء 0.958 جم/سم^3 .

ج- الحرارة النوعية:

الحرارة النوعية هي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة جرام واحد من الماء من 15°C إلى 16°C (درجة مئوية واحدة)، والحرارة النوعية للماء أعلى من الحرارة النوعية للمواد الأخرى وهي تعتبر مساوية للوحدة وتنسب إليها الحرارة النوعية لبقية المواد، فيقال أن الحرارة النوعية للحديد 0.11 ، والحرارة النوعية للزئبق 0.33 ، وهكذا.

والسبب في ارتفاع الحرارة النوعية للماء أن جزءاً من الحرارة الممتصة يستخدم في تفكيك الروابط الهيدروجينية الموجودة بين الجزيئات المتجمعة للماء، وبذلك يستهلك قدرًا من هذه الحرارة في تحويل الجزيئات المتجمعة إلى جزيئات مفردة لها حرية في الحركة.

الحرارة الكامنة للتصعيد والحرارة الكامنة للانصهار:

يحتاج السائل إلى امتصاص قدر من الحرارة حتى يتحول من سائل إلى بخار، ويعرف هذا القدر من الحرارة بالحرارة الكامنة للتصعيد، وهي تعين عادة بكمية الحرارة اللازمة لتحويل جرام واحد من المادة من سائل إلى بخار دون أن ترتفع درجة حرارة

هذه المادة. والحرارة الكامنة لتسفيد الماء هي ٥٣٩,٦ من السعرات، وهي أعلى بكثير من غيرها من السوائل، فالحرارة الكامنة للكحول مثلاً ٢٠٤ سعراً فقط، ولهذا يستعمل الماء في تبريد محركات السيارات وفي تدفئة المنازل.

كذلك تمتص المادة كمية من الحرارة كي تتحول من حالتها الجامدة إلى حالتها السائلة، وهي تعرف باسم الحرارة الكامنة للانصهار، وتقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتحويل جرام واحد من المادة الصلبة إلى سائل دون أن تتغير درجة حرارة هذه المادة، وهي تساوي في حالة المواد المتبلورة عدد السعرات المنطلقة عند تحول جرام واحد من المادة السائلة إلى مادة جامدة دون تغير في درجة الحرارة.

والحرارة الكامنة لانصهار الجليد إلى ماء هي ٧٩,٧١ من السعرات على أنها تساوي ٤٩ سعراً للنحاس، و٥,٤٧ سعراً للرصاص.

الصفة الجزيئية للماء

رغم أن الماء يستخدم كسائل قياسي في تعيين درجات الحرارة والكثافة والحرارة النوعية لبقية المواد، إلا أن خواص هذا الماء تعتبر شاذة إلى حد كبير عن خواص السوائل الأخرى المشابهة له.

ومثال ذلك أن درجات غليان الماء ودرجات تجمده تزيد كثيراً على الدرجات المماثلة في حالة المركبات الأخرى التي يتراوح وزنها الجزيئي حول ١٨، مثل النشادر والميثان:

جدول (١١ - ١)

المادة	صيغتها الكيميائية	وزنها الجزيئي	درجة الغليان	درجة التجمد
الماء	H ₂ O	١٨	١٠٠°س	صفر°س
النشادر	NH ₃	١٧	٣٣°س	-٧٨°س
الميثان	CH ₄	١٦	-١٦٠°س	-١٨٤°س

كذلك تختلف ثوابت الماء عن بعض المركبات المشابهة له في التركيب؛ مثل كبريتيد الهيدروجين وسيلينيد الهيدروجين.

جدول (١١ - ٢)

المادة	صيغتها الكيميائية	درجة الغليان	درجة التجمد
الماء	H ₂ O	١٠٠°س	صفر°س
كبريتيد الهيدروجين	H ₂ S	-٦٠°س	-٨٣°س
سيلينيد الهيدروجين	H ₂ Se	-٤٢°س	-٦٤°س

ويضاف إلى ذلك أن انكماش الماء عند رفع درجة حرارته من صفر إلى ٤م (أي زيادة كثافته برفع درجة الحرارة في هذه الحدود)، يمثل خاصية ينفرد بها الماء وحده من بين السوائل الأخرى، كذلك فإن الحرارة النوعية للماء والحرارة الكامنة للتصعيد والحرارة الكامنة للانصهار تعد أعلى بكثير من مثيلاتها بالنسبة للسوائل الأخرى.

والسبب في ذلك هو تجمع جزيئات الماء عن طريق تكوين بعض الروابط الهيدروجينية، فبخار الماء في درجات الحرارة العالية يتكون أغلبه من جزيئات مفردة H_2O ، وبالقرب من درجة الغليان تظهر في البخار جزيئات متجمعة مثل $(H_2O)_2$ أو H_4O_2 ، أما الماء السائل فتوجد به ثلاثة أصناف من هذه الجزيئات هي H_2O ، H_4O_2 ، و H_6O_3 ، وتحتاج مثل هذه الجزيئات إلى طاقة كي تتفكك إلى الجزيئات المفردة H_2O ، وهذا هو السبب في ارتفاع ثوابت الماء كما ذكرنا من قبل.

الماء كمذيب

يعد الماء من أفضل المذيبات على الإطلاق فهو يذيب أغلب الغازات والأملاح، وحتى المواد التي نصفها بأنها عديمة الذوبان في الماء، فإنها في حقيقة الأمر تذوب فيه، ولكن بكميات ضئيلة وغير محسوسة، كذلك فإن كثيراً من المواد العضوية وغيرها تكوّن فيه محاليل غروانية تبقى فيها جسيماتها معلقة في الماء، والماء هام بالنسبة للحياة، فلو أن الخلية الحية فقدت ما بها من ماء، لفقدت بالتالي كل مظاهر الحياة.

وتساعد عملية الاهتزاز الحراري للجزيئات "Thermal Agitation" على تفتيت المواد الجامدة في الماء، فهي تعمل مثل المطارق وتساعد على انتشار المادة لتكوين المحاليل، كذلك تؤدي الخاصية القطبية لجزيء الماء دوراً فعالاً في عملية الذوبان، وخاصة في حالة المواد المتبلورة، فالطرف الموجب لجزيئات الماء يجذب الأيونات السالبة، والطرف السالب من جزيئات الماء يجذب الأيونات الموجبة من البلورات، وبذلك تساعد الخاصية القطبية عملية الاهتزاز الحراري مما يزيد كثيراً من قدرة الماء على إذابة مختلف المواد.

الخواص الكيميائية للماء

١ - تفكك الماء:

تتفكك جزيئات الماء جزئياً عند إمرار شرارة كهربائية في بخار الماء، وبذلك فإن خليط الهيدروجين والأكسجين الناتج من عملية التفكك يبرد سريعاً في البخار ولا يجد الظروف المناسبة لإعادة تكوين جزيئات الماء، ولا تزيد نسبة التفكك على ٠,٠٢ ٪ عند ١٢٠٠°س كما أن نسبة خليط الهيدروجين والأكسجين الناتج لا يزيد على ١١ ٪ عند درجة حرارة ٢٦٠٠°س.

٢ - التفاعل مع الفلزات:

يتفاعل الماء مع الفلزات القلوية مثل الصوديوم مكونًا هيدروكسيد الصوديوم مع تصاعد غاز الهيدروجين.



ويتفاعل فلتر الكالسيوم بنفس الأسلوب مكونًا هيدروكسيد الكالسيوم، أما المغنسيوم والحديد والزنك فلا تتفاعل إلا مع بخار الماء، (انظر تحضير الهيدروجين).

٣ - التفاعل مع اللافلزات:

يتفاعل الماء مع الهالوجينات مثل الكلور مكونًا ماء الكلور، وهو عبارة عن خليط من حمض الهيدروكلوريك وحمض الهيوكلوروز.



ويتفاعل الماء مع هاليدات الفوسفور مكونًا أحماض الفوسفور طبقًا للمعادلات التالية:



حمض الفوسفوريك



حمض الفوسفوروز

كذلك يتفاعل الماء مع الكربون عند إمرار البخار على الفحم المسخن إلى درجة ١٠٠٠م، ويتكون في هذه الحالة غاز الماء.



عسر الماء

يوصف الماء بأنه «ماء عسر» "Hard Water" عند احتوائه على بعض أملاح الكالسيوم أو المغنسيوم، وهي عادة ما تكون على هيئة كربونات أو كبريتات، وهي تقلل من صلاحية الماء للشرب أو لطهو الطعام وكذلك للغسيل؛ لأنها تكون مع الصابون أملاحًا شحيحة الذوبان في الماء.

ويوصف عسر الماء بأنه عسر مؤقت عند احتواء الماء على بيكربونات أو كربونات الكالسيوم أو المغنسيوم، ولذلك يوصف العسر المؤقت أحيانًا بأنه عسر الكربونات، أما النوع الثاني من عسر الماء فيوصف بأنه عسر دائم عندما يحتوي الماء على أملاح أخرى للكالسيوم والمغنسيوم مثل الكلوريدات والكبريتات أو السليكات.

إزالة عسر الماء

يمكن إزالة كل من العسر المؤقت أو العسر الدائم للماء باستخدام إحدى الطرق التالية :

١ - طريقة الجير وكربونات الصوديوم :

يعالج الماء بخليط من الجير وهو هيدروكسيد الكالسيوم وقليل من كربونات الصوديوم، ويتفاعل الجير مع بيكربونات المغنسيوم ويحولها إلى هيدروكسيد المغنسيوم عديم الذوبان، كما يتفاعل الجير مع بيكربونات الكالسيوم مكونًا كربونات الكالسيوم عديمة الذوبان . .



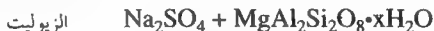
كذلك تساعد كربونات الصوديوم على ترسيب كربونات هذه الفلزات من أملاحها الأخرى مثل الكلوريدات والكبريتات في حالة العسر الدائم . .



ثم تزال هذه الرواسب بالترشيح .

٢ - طريقة الزيوليت :

الزيوليت عبارة عن ألومينوسيليكات الصوديوم وهو يعد من مواد التبادل الأيوني، فعندما تمر في خلاله المياه العسرة يتم تبادل الأيونات، فيلتقط الزيوليت أيونات الكالسيوم والمغنسيوم، وتحل محلها في الماء أيونات الصوديوم، وبذلك يخرج الماء خاليًا من أيونات الكالسيوم والمغنسيوم .



الزيوليت

ويمكن تجديد الزيوليت بغسله بمحلول مخفف من كلوريد الصوديوم فيتحول الزيوليت مرة أخرى إلى زيوليت صوديومي يمكن استخدامه مرة أخرى . .



٣ - باستخدام مركبات التبادل الأيوني :

تستخدم في هذه الطريقة بوليمرات عضوية لها وزن جزيئي كبير؛ مثل بوليمر «البولي ستايرين - ثنائي فاينيل البنزين»، وتحتوي جزيئات بعض هذه المواد على

مجموعات نشيطة، فتحتوي الأغشية الكاتيونية على مجموعة حمض السلفونيك التي تلتقط أيونات الفلزات الموجبة من المحلول. .



ثم يعاد إمرار الماء بعد ذلك على غشاء أنيوني قد يحتوي على مجموعة الأمونيوم الرباعية؛ فتتبادل مع الحمض الناتج وتحوله إلى ماء. .



ولا تحتاج مياه الأنهار إلى المعالجة بإحدى هذه الطرق؛ لأن مياهها لا تحتوي على نسب عالية من الأملاح، ولكن بعض المياه الجوفية قد تحتاج إلى مثل هذه المعالجة عند زيادة نسبة الأملاح بها.

فوق أكسيد الهيدروجين (H₂O₂) Hydrogen Peroxide

تحضيره

يحضر فوق أكسيد الهيدروجين بعدة طرق؛ أهمها:

١ - من فوق الأكاسيد:

وذلك بتفاعل فوق أكسيد الباريوم مع حمض الكبريتيك . .



وترشح كبريتات الباريوم الناتجة، ثم تعادل الزيادة مع الحمض بواسطة كربونات الباريوم، ثم يركز الرشيع تحت الضغط المخلخل، ثم يقطر فوق أكسيد الهيدروجين .

ويمكن استخدام فوق أكسيد الصوديوم في هذا التفاعل فيضاف فوق الأكسيد على دفعات إلى حمض كبريتيك تركيزه ٢٠٪ ومبرد في الثلج حيث تنفصل كبريتات الصوديوم الناتجة على هيئة بلورات ثم يقطر فوق أكسيد الهيدروجين الناتج تحت الضغط المخلخل على هيئة محلول مركز يعرف باسم «برهدرول» "Perhydrol" . .



٢ - من الأحماض الفوقية:

مثل حمض فوق الكبريتيك أو حمض «كارو»، وهي تتفاعل مع الماء مكونة فوق أكسيد الهيدروجين وحمض الكبريتيك . .



حمض كارو



حمض فوق الكبريتيك

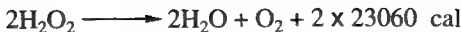
الخواص الفيزيائية لفوق أكسيد الهيدروجين

فوق أكسيد الهيدروجين اللامائي سائل لا لون له ولا رائحة، كثافته ١,٤٦، ويغلي عند ١٥١°س (عند ٧٠٠ مم تحت ضغط ٢٦ مم زئبق)، ويتجمد إلى بلورات لا لون لها عند -٩٠°س، وفوق أكسيد الهيدروجين له طعم معدني مر، ويسبب حروقًا للجلد .

الخواص الكيميائية لفوق أكسيد الهيدروجين

١ - التفكك:

فوق أكسيد الهيدروجين مركب طارد للحرارة، ولهذا ينطلق قدر كبير من الحرارة عند تفككه إلى الماء والأكسجين . .



ويتفكك فوق أكسيد الهيدروجين ببطء في درجات الحرارة العادية، ولهذا يحفظ عادة في زجاجات مغطى سطحها الداخلي بالشمع لتقليل فرصة تفككه عند ملامسته للسطح القلوي للزجاج؛ لأن سرعة تفككه تزداد بواسطة القلويات أو ببعض الفلزات مثل البلاتين أو ببعض مساحق المواد الصلبة مثل ثاني أكسيد المنجنيز، وهي تساعد على إطلاق الأكسجين، ويمكن زيادة ثبات فوق أكسيد الهيدروجين ومنع تفككه بإضافة آثار من مركب الاستيانيليد $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ مما يجعله محتفظاً بتركيزه وقوته حتى عند درجات الحرارة العالية.

٢ - فوق أكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد:

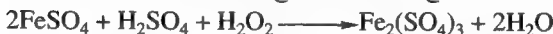
يتميز فوق أكسيد الهيدروجين بأن ذرتي الأكسجين فيه مرتبطتان ببعضهما البعض بزوج من الإلكترونات على هيئة رابطة تساهمية، ولذلك يمكن أن ينحل جزيؤه معطياً أكسجيناً نشيطاً، فيصبح عاملاً مؤكسداً، أو يعطي هيدروجيناً نشيطاً فيصبح عاملاً مختزلاً.



ومن أمثلة خواصه المؤكسدة أنه يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم المحمض، ولذلك يمكن الكشف عنه بورقة مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم والنشا فيتحول لونها في الحال إلى اللون الأزرق..



كذلك يؤكسد أملاح الحديدوز إلى أملاح الحديدك.



كما يؤكسد كبريتيد الرصاص الأسود إلى كبريتات الرصاص البيضاء..



ولهذا فهو يستخدم في تنظيف الصور الزيتية القديمة التي تغير لونها بسبب اتحاد غاز كبريتيد الهيدروجين الموجود بالجو ببعض مركبات الرصاص الموجود بها.

كذلك يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك كما يؤكسد حمض الكبريتيك إلى حمض كارو..



٣ - فوق أكسيد الهيدروجين كعامل مختزل:

يتصرف فوق أكسيد الهيدروجين كعامل اختزال؛ لأنه قد يعطي عند تفككه هيدروجيناً نشطاً نتيجة لميل ذرات الأكسجين الموجودة بجزيئه إلى الاتحاد بعضها ببعض لتكوين جزيء من الأكسجين تاركة الهيدروجين النشط.

ومن أمثلة قدرته على الاختزال، اختزاله أكسيد الفضة إلى فلز الفضة مع انطلاق غاز الأكسجين..



كذلك فهو يختزل غاز الكلور إلى كلوريد الهيدروجين وأكسجين..



ويختزل الأوزون إلى ماء وأكسجين..



وبالرغم من أن كلا من برمنجنات البوتاسيوم وفوق أكسيد الهيدروجين تعد من العوامل المؤكسدة القوية، إلا أنهما يتفاعلا معاً ويختزل كل منهما الآخر مع انطلاق غاز الأكسجين..



ويستفاد من الخاصية المؤكسدة لفوق أكسيد الهيدروجين في عمليات التبييض أو قصر الألوان في الصناعة كما يستخدم في بعض عمليات التطهير.

٤ - الخاصية الحمضية:

فوق أكسيد الهيدروجين له تأثير حمضي، وبذلك فإن جزيء الماء المتعادل قد اكتسب بعض الصفات الحمضية عندما أضيفت إليه ذرة أكسجين، وتبدو صفاته الحمضية في قدرته على التفاعل مع القلويات مثل هيدروكسيد الصوديوم، وهو يكون معه فوق أكسيد الصوديوم والماء مثل بقية الأحماض..



ويمكن ترسيب فوق أكسيد الصوديوم على هيئة هدرات ($\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) بإضافة الكحول إلى ناتج التفاعل.

كذلك يتكون فوق أكسيد الباريوم على هيئة بلورات عند تفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع هيدروكسيد الباريوم.



وتختلف فوق الأكاسيد الناتجة عن ثاني الأكاسيد في أن ذرتي الأكسجين في فوق الأكسيد مرتبطتان معًا برابطة تساهمية كما يلي:



وتقدر قوة محاليل فوق أكسيد الهيدروجين بعدد حجوم غاز الأكسجين التي تنطلق من حجم واحد من فوق الأكسيد، فيقال فوق أكسيد هيدروجين « ٢٠ حجم » أو « ٢٥ حجم ».

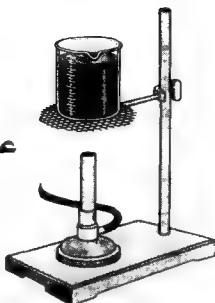


الباب الثاني عشر

عناصر المجموعة السابعة

في الجدول الدوري

الهالوجينات (Halogens)



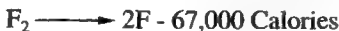
تضم المجموعة السابعة في الجدول الدوري للعناصر؛ خمسة لافلزات هي: الفلور، والكلور، والبروم، واليود، والاسستين، وهي غازات في درجة الحرارة العادية، والعنصر الأخير منها وهو الاستاتين لا يوجد إلا ضمن نواتج الانحلال الإشعاعي فقط.

وتتدرج الخواص الفيزيائية للهالوجينات تبعاً للزيادة في وزنها الذري، ويظهر ذلك في كل من اللون، ودرجة الانصهار، ودرجة الغليان كما في الجدول التالي (١٢ - ١):

جدول (١٢ - ١)

العنصر	الحالة واللون	الوزن الذري	درجة الانصهار °س	درجة الغليان °س
الفلور	غاز أصفر باهت	١٩,٠	٢٢٣-	١٨٧-
الكلور	غاز أخضر مصفر	٣٥,٤٥٣	١٠٢-	٣٤-
البروم	سائل أحمر بني	٧٩,٩١٦	٧-	٥٩+
اليود	صلب بنفسجي	١٢٦,٩٣٢	١١٣+	١٨٤+

وتتصف جميع جزيئات الهالوجينات بأنها ثنائية الذرات، ولكن أكثر هذه الجزيئات ثباتاً هو جزيء الفلور الذي يحتاج إلى قدر كبير من الطاقة يصل إلى نحو ٧٦,٠٠٠ كالوري (سعرًا) ليتفكك إلى ذرات.



وأقل هذه الجزيئات ثباتاً هو جزيء اليود الذي يحتاج إلى نحو ٣٥,٠٠٠ من السعرات ليتفكك إلى ذرات.



ويطلق اسم الهالوجينات على هذه العناصر، وكان العالم الألماني «برزيليوس» "Berzelius" هو أول من أطلق عليها هذا الاسم عام ١٨٢٥، وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية، وتعني «مكونة الأملاح»؛ لأنها تتحد بكثير من الفلزات مكونة معها أملاحاً بطريقة مباشرة.

ويختلف ميل هذه الهالوجينات للاتحاد بالفلزات من حالة إلى أخرى، ويقبل هذا الميل من الفلور إلى اليود؛ فأعلاها ميلاً للفلزات هو الفلور، وأقلها ميلاً هو اليود، ويمكن تمثيل ذلك كما يلي:



يزداد الميل للاتحاد بالفلزات في هذا الاتجاه

ويرتّب على ذلك أن الفلور يستطيع أن يحل محل الكلور أو البروم أو اليود في أملاحها؛ لأنه أشد منها ميلاً للفلزات، كذلك يمكن للكلور أن يحل محل البروم، وأن يحل البروم محل اليود في أملاحه.



كذلك يختلف ميل هذه الهالوجينات للاتحاد بالهيدروجين، فأكثرها ميلاً للاتحاد بالهيدروجين هو الفلور وأقلها ميلاً هو اليود...



يزداد الميل للاتحاد بالهيدروجين في هذا الاتجاه

ويستطيع الفلور أن ينتزع الهيدروجين من كل مركباته حتى من الماء، وهو يستطيع أن يتحد بالهيدروجين السائل عند درجة حرارة -253°C ، وقد تصل شدة التفاعل إلى حد انفجار الخليط، مع أنه عند هذه الدرجة تتوقف أغلب التفاعلات الكيميائية الأخرى.

أما غاز الكلور فهو يتحد مع الهيدروجين بعنف عند تسخين الخليط أو عند تعريضه لضوء الشمس المباشر، وناتج التفاعل هو غاز كلوريد الهيدروجين، وهو ثابت إلى حد كبير؛ حتى إنه لا يتفكك عند تسخينه إلى 1200°C .

ويتفاعل البروم مع الهيدروجين دون حدوث انفجار، أما اليود فلا يتفاعل مع الهيدروجين إلا إذا سخن إلى نحو 500°C ، ولا يسري التفاعل في هذه الحالة إلى نهايته، ولكن يتكون منهما خليط متزن من كل من اليود والهيدروجين ويوديد الهيدروجين. وينحل يوديد الهيدروجين جزئياً إذا عرض لضوء الشمس المباشر، ولهذا فهو يستخدم كعامل اختزال في كثير من التفاعلات.



وتتغير هذه الصورة تماماً عند دراسة اتحاد الهالوجينات بالأكسجين، فعلى حين يزداد ميل الهالوجينات للاتحاد بكل من الفلزات والهيدروجين من اليود إلى الفلور، يزداد ميلها للاتحاد بالأكسجين في عكس هذا الاتجاه، أي أن اليود هو أكثرها ميلاً للاتحاد بالأكسجين، والفلور أقلها ميلاً للاتحاد بالأكسجين كما يلي:



يزداد الميل للاتحاد بالأكسجين في هذا الاتجاه

ويظهر ذلك جلياً في أن اليود يمكن أكسدته بتسخينه مع حمض النتريك إلى اليودات وفوق اليودات، وهو ينفرد وحده بهذه الخاصية عن كل الهالوجينات الأخرى.

(F) Fluorine الفلور

الفلور هو أول أفراد المجموعة السابعة في الجدول الدوري للعناصر، وهو غاز أصفر باهت، وزنه الذري 19، وعدده الذري 9، اكتشفه «شيل» "K. Scheele" عام 1771.

ويوجد الفلور بنسبة ١.٠٪ في الصخور النارية، وأهم مصادره الفلوسبار "Fluorospa" أو فلوريد الكالسيوم CaF_2 ، والكرايوليت "Cryolite" أو فلوريد الصوديوم والألومنيوم Na_3AlF_6 .

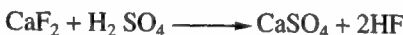
وقد حضر غاز الفلور لأول مرة بواسطة «مواسان» "Moissan" عام ١٨٨٦ بإمرار تيار كهربائي في خليط جاف من فلوريد الهيدروجين وفلوريد البوتاسيوم في أنبوبة على شكل حرف U من البلاتين عند -23°C .

الخواص الكيميائية للفلور

الفلور غاز شديد الفعالية، فهو يتنزع الهيدروجين من الماء ويتفاعل مع الهيدروجين السائل عند -253°C بعنف شديد يصل إلى الانفجار، ويتحد الفلور كذلك بالكربون والفسفور ويشعلهما، وهو يحل محل الهالوجينات الأخرى في أملاحها، كما يتحد مباشرة مع أغلب الفلزات، ولكنه لا يتحد مباشرة مع غاز الأكسجين، وليس له تأثير مباشر على الزجاج في غياب الماء.

فلوريد الهيدروجين وحمض الهيدروفلوريك

يتكون فلوريد الهيدروجين بالاتحاد المباشر بين غاز الفلور وغاز الهيدروجين، ولكن التفاعل بينهما يؤدي عادة إلى حدوث انفجار شديد، كذلك يتنزع الفلور الهيدروجين من مركباته بعنف شديد، ولذلك لا تصلح هذه الطرق لتحضير فلوريد الهيدروجين. وأهم طرق تحضير فلوريد الهيدروجين هي معاملة فلوريد الكالسيوم بـ حمض الكبريتيك...



وفلوريد الهيدروجين سائل لا لون له يغلي عند -19.5°C ، ويتجمد عند -83°C ، وهو يذوب في الماء مكوناً حمضاً قوياً هو حمض الهيدروفلوريك، وهو يكون مع الماء خليطاً ثابت الغليان، مثل حمض الهيدروكلوريك، يحتوي على ٣٧٪ من فلوريد الهيدروجين، ويغلي عند -120°C ، ونظراً لأن حمض الهيدروفلوريك يهاجم الزجاج، فيجب تقطيره في معوجات من الرصاص أو الفضة، ولا يمكن تخزينه أو تعبئته في زجاجات مثل بقية الأحماض، ولهذا يعبأ عادة في أوعية من شمع السيريزين أو من المطاط. وعند تعيين الكثافة البخارية لحمض الهيدروفلوريك، وجد أنه يحتوي عند -57°C على جزيئات متجمعة صيغتها H_3F_3 .

وغاز فلوريد الهيدروجين غاز سام، وهو يسبب الحروق، ويسبب الوفاة عند استنشاقه أو استنشاق أبخرة الحمض.

ويتحد حمض الهيدروفلوريك مع الفلزات ومع أكاسيدها، والفوريدات الناتجة تشبه الكلوريدات في خواصها، مع بعض الاختلافات البسيطة، ومثال ذلك أن فلوريد الكالسيوم لا يذوب في الماء، على حين أن كلوريد الكالسيوم مادة متميعة وسهلة الذوبان في الماء، كذلك يذوب فلوريد الفضة في الماء بخلاف كلوريد الفضة عديم الذوبان في الماء.

وتوجد كثير من الفلوريدات على هيئة فلوريدات مزدوجة، وقد يتحد بعضها مع جزيء آخر من فلوريد الهيدروجين مكونة فلوريدات حمضية..



ويتفاعل حمض الهيدروفلوريك مع السليكا مكوناً رابع فلوريد السليكون..



ولهذا فإن حمض الهيدروفلوريك يهاجم الزجاج باتحاده مع السليكا الموجودة بالزجاج، ويستعمل الحمض في الكتابة أو الرسم على الزجاج فيغطي سطح الزجاج بطبقة رقيقة من الشمع، ثم ترسم الأشكال المطلوبة على الشمع فيتعري سطح الزجاج الذي أزيل منه الشمع ويتفاعل مع الحمض على حين يبقى سطح الزجاج المغطى بالشمع كما هو.

ويلاحظ في التفاعل السابق أن رابع فلوريد السليكون المتكون يتفاعل مع الماء ببطء، ولكن هذا التفاعل لا يؤدي إلى انحلال فلوريد السليكون إلى السليكا وفلوريد الهيدروجين، ولكنه يؤدي إلى تكوين حمض يعرف باسم حمض فلوسيليسيك "Flusilic acid".



ويكون هذا الحمض مجموعة من الفلوريدات المزدوجة مثل سليكو فلوريد الرصاص، وسليكو فلوريد البوتاسيوم.



ثاني فلوريد الأكسجين F_2O

لا يتفاعل غاز الفلور مباشرة مع غاز الأكسجين، ولكن ثاني فلوريد الأكسجين يحضر بإمرار تيار بطيء من غاز الفلور في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم (٢٪).



وثاني فلوريد الأكسجين غاز لا لون له، يتحول إلى سائل أصفر عند تبريده إلى $-144.8^\circ C$ ، ثم يتحول إلى مادة صلبة عند $-224^\circ C$ ، وهو يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم طبقاً للمعادلة التالية:



الكلور Chlorine (Cl)

الكلور غاز أخضر ضارب إلى الصفرة، عدده الذري ١٧، ووزنه الذري ٣٥.٤٥٣، اكتشفه «شيل» "Scheele" عام ١٧٧٤، ويندر وجود الكلور حراً في الطبيعة، ولكنه يوجد بنسبة ضئيلة في بعض الصخور النارية، كما يوجد على هيئة كلوريد الصوديوم في مياه البحار، ويوجد على هيئة راسب من الملح في الأماكن المجاورة لبعض البحار الداخلية أو في قيعان البحيرات التي تبخرت مياهها كما في ستاسفورت والألزاس.

ويعد كلوريد الصوديوم الناتج من تبخير مياه البحار هو المصدر الأساسي لغاز الكلور.

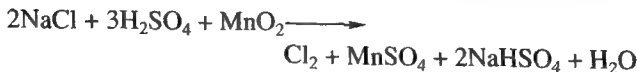
تحضير غاز الكلور

١ - بأكسدة كلوريد الهيدروجين بفوق الأكاسيد:

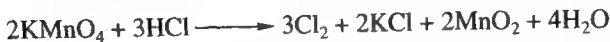
استخدم «شيل» هذه الطريقة لتحضير غاز الكلور، وذلك بأكسدة كلوريد الهيدروجين على الساخن بثاني أكسيد المنجنيز.



ويمكن تحضير الكلور بتسخين كلوريد الصوديوم مع حمض الكبريتيك في وجود ثاني أكسيد المنجنيز.



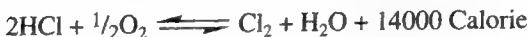
ولكن حصىلة غاز الكلور تكون أقل كثيراً من حصىلته في التفاعل السابق، ويمكن أيضاً أكسدة حمض الهيدروكلوريك بإسقاطه من قمع فصل على برمنجنات البوتاسيوم، وهي طريقة معملية لتحضير الغاز.



ويتكون الغاز في هذه الطريقة الأخيرة على البارد.

٢ - بأكسدة كلوريد الهيدروجين بأكسجين الهواء:

تعرف هذه الطريقة باسم طريقة «ديكون» "Deacon" ويخلط فيها كلوريد الهيدروجين بالهواء المسخن لدرجة ٥٠٠°م، ويمرر هذا الخليط على مادة مسامية محملة بعامل مساعد مثل كلوريد النحاسيك الذي يعمل حافزاً للتفاعل..



ويبدو من هذه المعادلة أن التفاعل انعكاسي وطارد للحرارة، ولذلك فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى حدوث التفاعل العكسي مما يقلل من حصىلة غاز الكلور الناتج.

٣ - بالتحليل الكهربائي للكلوريدات:

يحضر غاز الكلور بكميات كبيرة في الصناعة بالتحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم، وعند استخدام محلول من كلوريد الصوديوم في الماء يتكون هيدروكسيد الصوديوم بالإضافة إلى الكلور، حيث يتحد أيون الصوديوم Na^+ الناتج من التحليل الكهربائي، بالماء عند الكاثود مكوناً هيدروكسيد الصوديوم، على حين يتجه أيون الكلور Cl^- إلى الأنود ويتصاعد عنده على هيئة غاز الكلور. ويراعى في هذه الطريقة أن يتم الفصل بين كل من الأنود والكاثود، حتى لا يتفاعل الكلور الناتج مع هيدروكسيد الصوديوم المتكون مكوناً كلوريد الصوديوم مرة أخرى.

ويمكن إجراء عملية التحليل الكهربائي باستخدام محلول مركز من حمض الهيدروكلوريك، أو باستخدام محلول من كلوريد الزنك.

ولا يمكن جمع غاز الكلور فوق الماء؛ لأنه يذوب فيه، كما لا يمكن جمعه فوق الزئبق؛ لأنه يتحد به، ويجفف غاز الكلور الناتج في الصناعة بـحمض الكبريتيك، ثم يضغط لتحويله إلى سائل، ويحفظ تحت الضغط في أنابيب خاصة من الحديد.

الخواص الفيزيائية لغاز الكلور

الكلور غاز سام له رائحة نفاذة، وهو يتحول إلى سائل عند درجة حرارة الغرفة، تحت ضغط ٥ جو، ويسيل تحت الضغط الجوي المعتاد عند درجة حرارة -٣٤°س، ويتجمد إلى مادة صلبة عند -١٠٢°س، ويذوب غاز الكلور في الماء بنسبة ٢.٣٪ بالحجم عند ٢٠°س، وعند درجة الصفر المئوي يذوب في الماء ٤.٦٪. حجم من الغاز، ويطلق على المحلول الناتج اسم ماء الكلور، وعند تبريد المحلول المشبع لدرجة حرارة منخفضة، تنفصل منه بلورات من هدرات الكلور $\{Cl_2 \cdot 8H_2O\}$ ، ولكن هذه الهدرات غير ثابتة وتنحل في درجات الحرارة التي تزيد على ٢٩°س.

الخواص الكيميائية لغاز الكلور

١ - التشابه مع غاز الأكسجين:

يشبه غاز الكلور غاز الأكسجين في كثير من تفاعلاته، فهو يساعد على اشتعال كثير من المواد القابلة للاشتعال في جو من الأكسجين، فتشتعل كثير من الفلزات واللافلزات في جو من غاز الكلور مكونة الكلوريدات المقابلة لها، على حين ينفجر غاز الهيدروجين عند خلطه بغاز الكلور الساخن.

٢ - الاتحاد بالهيدروجين:

يتحد غاز الكلور بغاز الهيدروجين ببطء نسبياً عند درجات الحرارة العادية، ولكن خليط الغازين ينفجر عند تسخينه أو عند تعريضه لضوء الشمس المباشر، ويلاحظ أن غاز الكلور الجاف لا يتحد بغاز الهيدروجين الجاف حتى لو عرض لضوء الشمس المباشر، والتفاعل بين الغازين طارد للحرارة..



٣ - الاتحاد باللافلزات:

يتحد الكلور مع كثير من اللافلزات، فهو يتحد بالفوسفور الذي يشتعل فيه مكوناً نوعين من الكلوريد تبعاً لكمية الكلور المستخدمة؛ أحدهما سائل وهو ثالث كلوريد الفوسفور، والآخر صلب هو خامس كلوريد الفوسفور..



كذلك يتحد غاز الكلور مع الكبريت مكونًا عدة كلوريدات أهمها:



كما يتحد مباشرة مع السليكون مكونًا رابع كلوريد السليكون، ومع البورون مكونًا ثالث كلوريد البورون.



ويتحد غاز الكلور مباشرة مع غاز الفلور مكونًا أحادي فلوريد الكلور، وهو غاز لالون له يتحول إلى سائل عند -101°C ، كما يتحد بالبروم مكونًا أحادي كلوريد البروم.



ويمكن أن يتحد بالفلور أيضًا مكونًا ثلاثي فلوريد الكلور ClF_3 ، وهو سائل يغلي عند 11°C ، كذلك يتحد الكلور باليود مكونًا مركبين بلوريين هما أحادي كلوريد اليود ICl ، وهو ينصهر عند 27.5°C ، وثلاثي كلوريد اليود ICl_3 الذي ينصهر عند 101°C .

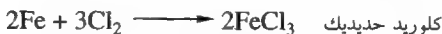
ولا يتحد غاز الكلور مباشرة بالكربون أو النتروجين أو الأكسجين، ولكن كلوريدات هذه اللافلزات تحضر بطرق غير مباشرة باستبدال الهيدروجين بالكلور في بعض مركباتها كما يلي:



وتختلف نواتج تفاعل غاز الكلور مع اللافلزات عن المركبات الناتجة من اتحادها بغاز الأكسجين؛ فالأكسجين يكون مع اللافلزات أكاسيد حمضية مثل CO_2 ، SO_2 ، أما الكلور فيعطي معها كلوريدات متعادلة مثل CCl_4 .

٤ - الاتحاد بالفلزات:

يتحد غاز الكلور مباشرة مع أغلب الفلزات، ومثال ذلك:



ويحدث التفاعل بين الغاز والفلز على البارد، ولكن التفاعل قد يتوقف نتيجة لتكون طبقة عازلة من كلوريد الفلز على سطح الفلز المستخدم، ويمكن التخلص من هذه الطبقة لاستكمال التفاعل بالتبخير كما في حالة كلوريد الحديدك أو بالصهر كما في حالة كلوريد الفضة. وقد يشتعل الفلز في وجود غاز الكلور إذا كان الفلز على هيئة مسحوق، ومثال ذلك اشتعال مسحوق الأنتيمون في غاز الكلور.

وتختلف نواتج تفاعل غاز الكلور مع الفلزات عن نواتج تفاعلها مع غاز الأكسجين؛ فغاز الكلور يعطي مع الفلزات كلوريدات متعادلة مثل كلوريد الصوديوم، أما الأكسجين فيعطي مع الفلزات أكاسيد قاعدية مثل أكسيد الصوديوم Na_2O الذي يعطي هيدروكسيد الصوديوم عند تفاعله مع الماء.

٥ - تفاعلات الإضافة:

يضيف غاز الكلور إلى بعض المركبات التي لم تستكمل تكافؤها التام، ومثال ذلك إضافة الكلور إلى أول أكسيد الكربون لتكوين كلوريد الكربونيل.



وكذلك إضافة الكلور إلى ثاني أكسيد الكبريت لتكوين كلوريد السلفوريل.



ويضيف أيضاً غاز الكلور إلى بعض الروابط غير المشبعة في بعض المركبات العضوية؛ مثل الإيثيلين والأسيتلين.



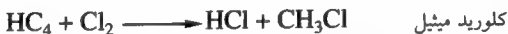


ويتفاعل الكلور أيضاً مع بعض كلوريدات الفلزات ذات التكافؤ المنخفض لتحويلها إلى كلوريدات عالية التكافؤ، ومثال ذلك :



٦ - تفاعلات الاستبدال:

يحل غاز الكلور محل الهيدروجين في كثير من المركبات، ومثال ذلك تفاعل غاز الكلور مع غاز الميثان، ويتكون في هذا التفاعل كلور الميثيل أولاً، ثم ينتهي التفاعل في وجود زيادة من غاز الكلور بتكوين رابع كلوريد الكربون . .



ويلاحظ أن المركب الأخير الناتج في هذا التفاعل - وهو رابع كلوريد الكربون - هو مركب من الكلور والكربون فقط، ولا يمكن تحضيره بالاتحاد المباشر بين الكلور والكربون .

ويحل غاز الكلور أيضاً محل الهيدروجين في جزيء النشادر مكوناً ثلاثي كلوريد النتروجين، وهو مركب غير ثابت وشديد الانفجار، ولا يمكن تحضيره أيضاً بالاتحاد المباشر بين الكلور والنتروجين . .



ثلاثي كلوريد النتروجين

ويحل الكلور أحياناً محل الأكسجين في بعض مركباته، ومثال ذلك تكوين كلوريد الكالسيوم عند تسخين أكسيد الكالسيوم لدرجة الاحمرار في وجود تيار من غاز الكلور . .



وعادة ما يتم هذا التفاعل في وجود عامل مساعد يستطيع الاتحاد بالأكسجين الناتج مثل الكربون، ومثال ذلك تفاعل الألومينا مع غاز الكلور في وجود الكربون..

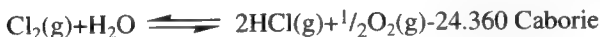


أو في وجود أحد مركبات الفوسفور، كما في تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع خامس كلوريد الفوسفور لتكوين كلوريد السلفوريل..



٧ - التفاعل مع الماء والقلويات:

قد يحل الكلور محل الأكسجين في الماء؛ وذلك عندما يذاب الكلور في قدر مكافئ من الماء، ثم يعرض المحلول بعد ذلك لضوء الشمس المباشر فيتكون كلوريد الهيدروجين وينطلق غاز الأكسجين. والتفاعل ماص للحرارة ويوفر ضوء الشمس الطاقة اللازمة له كما يلي:



ويتفكك ماء الكلور عادة إلى حمض الهيدروكلوريك وحمض الهيبوكلوروز .



ويشبه هذا التفاعل ما يحدث عند إمرار غاز الكلور في إحدى القلويات مثل هيدروكسيد الصوديوم، فيتكون كلوريد الصوديوم وهيبوكلوريت الصوديوم مع ملاحظة أن التفاعل في هذه الحالة لا انعكاسي..



وعادة ما ينحل حمض الهيبوكلوروز الناتج من ماء الكلور إلى حمض الهيدروكلوريك والأكسجين..



وقد يتحول إلى حمض الكلوريك كما في المعادلة التالية:



حمض الكلوريك

٨ - الأكسدة بواسطة غاز الكلور:

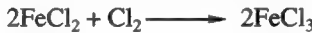
نظراً لأن غاز الكلور قد يحل محل الأكسجين في الماء؛ فإن الأكسجين الناتج في هذا التفاعل قد يستخدم في بعض عمليات الأكسدة، ولهذا يمكن القول بأن ماء الكلور عامل مؤكسد يمكن استخدامه في أكسدة بعض المواد؛ فهو يؤكسد حمض الكبريتوز إلى حمض الكبريتيك، ويؤكسد كبريتيد البوتاسيوم إلى كبريتات البوتاسيوم . .



كذلك يمكن أكسدة كبريتيد الهيدروجين بغاز الكلور مع ترسب الكبريت أو أكسدة يوديد الهيدروجين بغاز الكلور مع انفصال اليود . .



ويمكن اعتبار تحويل كلوريد الحديدوز إلى كلوريد الحديدك، أو تحول كلوريد القصديروز إلى كلوريد القصديريك بواسطة غاز الكلور على أنه تفاعل أكسدة . .



كذلك فإن خاصية قصر الألوان التي يتميز بها ماء الكلور تعد من أمثلة تفاعلات الأكسدة؛ حيث إن حمض الهيوكلوروز الناتج هو عامل الأكسدة في ماء الكلور.

حمض الهيدروكلوريك

يحضر حمض الهيدروكلوريك بفعل حمض الكبريتيك المركز في كلوريد الصوديوم، ويتم التفاعل على خطوتين؛ فيتكون في الخطوة الأولى كبريتات الصوديوم الهيدروجينية التي تتفاعل بالتسخين مع مزيد من كلوريد الصوديوم لتعطي مزيداً من الحمض . .



وقد استخدمت هذه الطريقة في صناعة الصودا، وعرفت باسم طريقة «لوبلان»، ويحضر الحمض حالياً بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور الناتج بالتحليل الكهربائي في صناعة الصودا الكاوية، وبين غاز الهيدروجين الناتج من التحليل الكهربائي للماء أو من صناعة البترول، ويمرر خليط الغازين فوق الفحم المنشط ثم يذاب غاز كلوريد الهيدروجين الناتج في الماء ليعطي حمضاً عالي النقاوة .



وغاز كلوريد الهيدروجين سهل الذوبان في الماء، فيذيب الحجم الواحد من الماء نحو ٥٠٠ حجم من كلوريد الهيدروجين عند درجة الصفر، ونحو ٤٤٠ حجماً منه عند ٢٠م، ويحتوي محلول الحمض المشبع على نحو ٤٢٪ من غاز كلوريد الهيدروجين، ويلاحظ أن ذوبان الغاز في الماء طارد للحرارة.

وإذا سخن محلول الحمض المشبع يبدأ غاز كلوريد الهيدروجين في التصاعد من المحلول بارتفاع درجة الحرارة، وعند وصول درجة الحرارة إلى ١١٠م يتوقف تصاعد الغاز من محلول الحمض، ويتقطر حمض الهيدروكلوريك الذي يصل تركيزه عند هذه الدرجة إلى ٢٤، ٢٠٪ ويعرف باسم الحمض ثابت الغليان.

أما إذا استخدمنا محلولاً مخففاً من حمض الهيدروكلوريك؛ فإنه يبدأ بفقد بخار الماء بارتفاع درجة حرارته، ويزداد تركيز الحمض تدريجياً حتى يصل تركيزه إلى ٢٤، ٢٠٪، وعندئذ يتقطر هذا الحمض ثابت الغليان عند ١١٠س.

وحمض الهيدروكلوريك حمض قوي، وهو أقوى من حمض الكبريتيك، ولكن قابليته للتطاير تقلل من قوته؛ ولهذا يحل حمض الكبريتيك محله في ملح الطعام كما سبق ذكره.

ويذيب الحمض أغلب الفلزات مثل الزنك والحديد والقصدير مكوناً كلوريدات هذه الفلزات.



ويتفاعل النحاس ببطء مع الحمض مكوناً كلوريد النحاسوز، أما الفضة فلا تتفاعل مع الحمض إلا في وجود أكسجين الهواء ..



وعلى الرغم من أن كلوريد الفضة لا يذوب في الماء؛ إلا أنه يذوب في الحمض المركز المستخدم في التفاعل .

أما الفلزات النبيلة مثل الذهب والبلاتين فلا تذوب في حمض الهيدروكلوريك، ولكنها تذوب في خليط منه ومن حمض النتريك، وهو ما يعرف باسم الماء الملكي "Aqua Regia".



ويتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع القلويات مكونًا أملاحًا؛ فهو يتفاعل مع النشادر لتكوين كلوريد الأمونيوم، ويتفاعل مع الكربونات مع تصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون . .



كذلك يتفاعل الحمض مع الأكاسيد مثل أكسيد الزنك أو أكسيد الرصاص لتكوين الكلوريدات المقابلة والماء . .



أكاسيد الكلور والأحماض الأكسجينية

أكاسيد الكلور

بالرغم من أن غاز الكلور لا يتحد مباشرة بغاز الأكسجين؛ إلا أنه يكون معه عدة أكاسيد تحضر بطرق غير مباشرة، وهي كما يلي:

Cl_2O أحادي أكسيد الكلور

ClO_2 ثنائي أكسيد الكلور

ClO_3 Or Cl_2O_6 ثلاثي أكسيد الكلور

Cl_2O_7 سباعي أكسيد الكلور

أحادي أكسيد الكلور " Cl_2O ": غاز بني اللون ضارب إلى الصفرة، يتحول إلى سائل عند -20°C ، وهو ينفجر إذا سخن، ويحضر بإمرار غاز الكلور فوق أكسيد الزئبق الأصفر عند درجة الصفر . .



كلوريد الزئبق الكاعدي

ثنائي أكسيد الكلور " ClO_2 ": غاز أصفر ضارب إلى البني، يتحول إلى سائل عند 11°C ، يحضر بتفاعل كلورات البوتاسيوم مع حمض الكبريتيك ..



وهو يذوب في الماء معطياً حمض الكلوروز وحمض الكلوريك ..



ثلاثي أكسيد الكلور: يحضر بفعل الأوزون في ثاني أكسيد الكلور ..



وهو سائل سريع التفكك، وينحل إلى الأكسجين وثنائي أكسيد الكلور.

سباعي أكسيد الكلور " Cl_2O_7 ": يعرف أيضاً باسم أنهيدريد فوق الكلوريك وهو أكثر أكاسيد الكلور ثباتاً، وهو يحضر بإضافة حمض فوق الكلوريك ببطء إلى خامس أكسيد الفوسفور عند -10°C ..



وعادة ما يترك هذا الخليط لمدة يوم عند هذه الدرجة، ثم يتم تدفئته بعد ذلك على حمام مائي، حيث يتقطر سابع أكسيد الكلور على هيئة سائل يغلي عند 82°C ، ويجب الاحتراس الشديد عند تناوله حيث إنه يتفجر بالطرق. ويذوب سابع كلوريد الكلور في الماء ويتحول ببطء إلى حمض فوق الكلوريك ..



الاحماض الأكسجينية للكلور

يكون الكلور مجموعة من الأحماض الأكسجينية، وهي تعرف إما في حالتها الحرة، وإما على هيئة أملاحها، وهي كما يلي طبقاً للزيادة في محتوى الحمض من الأكسجين ..

جدول (١٢-٢)

أملأه	صفته الكيمائية	الحمض
هيوكلوريتات	HClO	الهيوكلوروز
كلوريتات	HClO ₂	الكلوروز
كلورات	HClO ₃	الكلوريك
فوق كلورات	HClO ₄	فوق الكلوريك

حمض الهيوكلوروز "Hypochlorous Acid":

يتكون حمض الهيوكلوروز عند إذابة أحادي أكسيد الكلور في الماء ..



كما يتكون مع حمض الهيدروكلوريك عند تفاعل غاز الكلور مع الماء ..



وتتكون أملاحه عند تفاعل غاز الكلور مع القلويات ..



هيوكلوريت البوتاسيوم

ومحلول حمض الهيوكلوروز في الماء أصفر اللون، وهو غير ثابت وينحل في وجود ضوء الشمس إلى حمض الهيدروكلوريك والأكسجين، أو إلى حمض الهيدروكلوريك وحمض الكلوريك ..



وحمض الهيوكلوروز عامل مؤكسد قوي ويساعد على قصر الألوان.

حمض الكلوروز "Chlorous Acid":

حضر عام ١٩١٢ بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلوريت الباريوم، ويتبقى الحمض في حالته الحرة بعد ترشيح كبريتات الباريوم ..



ومحلول حمض الكلوروز في الماء لا لون له، وهو ينحل بمضي الوقت مكوناً حمض الهيبوكلوروز وحمض الكلوريك . .



ويمكن الحصول على أملاح الحمض مثل كلوريت البوتاسيوم بتفاعل ثاني أكسيد الكلور مع هيدروكسيد البوتاسيوم، وينتج في هذا التفاعل أيضاً كلورات البوتاسيوم . .



أما كلوريت الصوديوم فيمكن الحصول عليها بتفاعل ثاني أكسيد الكلور مع فوق أكسيد الصوديوم . .



حمض الكلوريك "Chloric Acid":

يحضر حمض الكلوريك بطريقة مماثلة لحمض الكلوروز وذلك بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلورات الباريوم . .

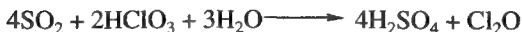


ويركز الحمض بعد ترشيح كبريتات الباريوم، تحت ضغط مخفف وفوق حمض الكبريتيك المركز، حتى يصل تركيزه إلى نحو ٤٠٪.

وإذا ركز هذا المحلول أكثر من ذلك، أو إذا سخن المحلول السابق فإن حمض الكلوريك ينحل إلى حمض فوق الكلوريك ويتصاعد ثاني أكسيد الكلور . .



وحمض الكلوريك عامل مؤكسد قوي، وهو يشعل الخشب عند ملامسته له، كما أنه يؤكسد كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت، ويؤكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريتيك . .



حمض فوق الكلوريك "Perchloric Acid":

يعد حمض فوق الكلوريك أكثر أحماض الكلور الأكسجينية ثباتًا، ويمكن تحضيره بتقطير خليط من فوق كلورات البوتاسيوم مع حمض الكبريتيك المركز تحت ضغط مخفض...



ويغلي حمض فوق الكلوريك عند ١٦٠°س تحت ضغط ١٨ مم زئبق، وهو يتحد بعنف مع الماء مكونًا عدة أنواع من الهدرات مثل:



ويكون الحمض مع الماء خليطًا ثابت الغليان يحتوي على ٧١,٦٪ من الحمض، ويغلي عند ٢٠٣°س، وهو سائل زيتي القوام ويشبه حمض الكبريتيك. والحمض عامل مؤكسد قوي يسبب اشتعال الورق والخشب، كما يسبب حروقًا للجلد، وقد انفجر بشدة، ولهذا يجب الاحتراس عند استخدامه.

البروم (Br) Bromine

البروم لا فلز عدده الذري ١٥، ووزنه الذري ٩٠,٩ و ٧٩، وهو سائل أحمر بني، رائحته نفاذة، ويغلي عند ٥٨,٨°س، ويتجمد إلى مادة صلبة عند -٧,٢°س، وهو أكثر كثافة من الماء؛ فتبلغ كثافته ٣,١٢ عند ٢٠°س.

والبروم سائل أكال، ولا يوجد حراً في الطبيعة، ولكن توجد مركباته بكميات صغيرة في مياه البحار، كما يوجد بكميات متوسطة في الطبقات العليا لرواسب البوتاسا على هيئة بروميد البوتاسيوم وبروميد المغنسيوم، وقد اكتشف البروم عام ١٨٢٦ بواسطة «بالارد» "A. Balard".

ويحضر بإمرار غاز الكلور في مياه البحر، كي يحل محل البروم في بروميد الصوديوم، أو بإحلال الكلور محل البروم في بروميد البوتاسيوم أو بروميد المغنسيوم...



وتتم تنقية البروم الناتج من بقايا غاز الكلور إما بإضافة قدر صغير من بروميد البوتاسيوم وتقطير البروم بعد ذلك، وإما برج سائل البروم مع قليل من محلول هيدروكسيد الصوديوم؛ حيث إن كلا من الكلور واليود سهل التأكسد بالنسبة للبروم.

الخواص الفيزيائية للبروم

لا يذوب البروم في الماء إلا بنسبة صغيرة، وهو يكون مع الماء طبقتين؛ العليا منهما هي ماء البروم وتحتوي على نحو ٣.٦٪ من البروم عند ١٠°س، والسفلى منهما تتكون من البروم الذي يحتوي على نسبة صغيرة من الماء لا تزيد على ٠.٤٪ فقط، ويذوب البروم بسهولة في الكلوروفورم وفي الإثير.

الخواص الكيميائية للبروم

يتفاعل البروم مباشرة مع غاز الهيدروجين، كما يتفاعل مع الكبريت ومع الفوسفور، ولكنه لا يتفاعل مع الكربون أو الأكسجين أو النتروجين، وهو يتحد بالفلزات مكوناً بروميدات تشبه الكلوريدات في خواصها.

١ - التفاعل مع الهيدروجين:

يتكون بروميد الهيدروجين عند إمرار تيار من غاز الهيدروجين في البروم ثم إمرار الخليط الناتج فوق البلاتين المسخن لدرجة الاحمرار.



ويبدو من هذه المعادلة أن التفاعل طارد للحرارة وأنه تفاعل انعكاسي، ويمكن استكمال التفاعل عند وجود زيادة قليلة من غاز الهيدروجين لدفع التفاعل الطردى إلى نهايته، ولا يتفكك غاز بروميد الهيدروجين إلا بنسبة ضئيلة لا تزيد على ١٪ عند ١٢٠٠°س.

ويتأكسد بروميد الهيدروجين بسهولة؛ فهو يتحول في وجود الأكسجين إلى البروم والماء.



ولهذا السبب لا يمكن تحضير بروميد الهيدروجين بطريقة مماثلة لطريقة تحضير كلوريد الهيدروجين أو فلوريد الهيدروجين - أي بتفاعل بروميد مع حمض الكبريتيك - لأن بروميد الهيدروجين المتكون في مثل هذا التفاعل سوف يتأكسد سريعاً إلى البروم ويختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت.



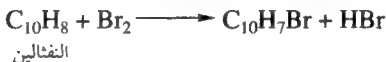
ويمكن تحضير بروميد الهيدروجين بتفاعل البروم مع ثاني أكسيد الكبريت.



ويمكن التخلص من حمض الكبريتيك الناتج بتقطير الخليط؛ حيث تتصاعد أبخرة حمض البروميك تاركة وراءها حمض الكبريتيك.
كذلك يمكن تحضير بروميد الهيدروجين بتفاعل البروم مع الماء في وجود الفوسفور الأحمر..



أو بتفاعل البروم مع بعض المركبات العضوية مثل النفثالين؛ حيث يحل البروم محل الهيدروجين في هذه المركبات ويتكون بروميد الهيدروجين..



ويمكن الحصول على بروميد الهيدروجين خاليًا من أبخرة البروم بإمراره على الفوسفور الأحمر.

وبروميد الهيدروجين غاز لا لون له يدخن في الهواء، وهو يتحول إلى سائل عند تبريده إلى -69°C ، ويتجمد عند -86°C ، وهو سهل الذوبان في الماء مكونًا حمض الهيدروبروميك الذي يعطي مع الماء محلولًا ثابت الغليان يحتوي على ١٨٪ من بروميد الهيدروجين، ويغلي عند 125°C .

٢ - التفاعل مع الفلزات:

يتفاعل البروم مع بعض الفلزات مباشرة مثل الحديد والقصدير، وغالبًا ما يتكون بروميد الفلز ذو التكافؤ الأعلى في هذه التفاعلات مثل بروميد القصدير و بروميد الحديد..



وتتكون مثل هذه البروميدات أيضًا عند تفاعل حمض الهيدروبروميك مع الفلزات، ولكن يغلب أن تتكون البروميدات ذات التكافؤ الأقل في هذه الحالات مثل بروميد الحديد و بروميد القصدير..



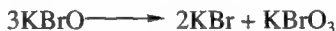
وبعض البروميدات لها أهمية خاصة؛ فيستخدم بروميد البوتاسيوم في الطب مهدئاً، كما يستخدم في قياسات الأشعة تحت الحمراء، ويستخدم بروميد الفضة في التصوير الضوئي.

٣ - التفاعل مع القلويات:

يتفاعل البروم مع هيدروكسيد البوتاسيوم على البارد لتكوين بروميد البوتاسيوم وهيبوبروميت البوتاسيوم..



والمحلول الناتج من التفاعل يتصف بقدرته على الأكسدة وعلى قصر الألوان، ولكنه سريعاً ما يتغير؛ حيث يتحول هيبو روميت البوتاسيوم إلى بروميد البوتاسيوم وبرومات البوتاسيوم..



ويشبه هذا التفاعل تفكك هيبوكلوريت البوتاسيوم سابق الذكر، ولكن تفكك هيبوبروميت البوتاسيوم يحدث بسرعة أكبر.

ويمكن التعبير عن تكون برومات البوتاسيوم بتفاعل البروم مع هيدروكسيد البوتاسيوم بمعادلة واحدة كما يلي:



أحماض البروم الأكسجينية

حمض الهيبوبروموز "HBrO":

يحضر حمض الهيبوبروموز بتفاعل البروم مع أكسيد الزئبقيك..



ويشبه هذا التفاعل تفاعل البروم مع القلويات؛ فيتكون بروميد الزئبقيك بدلاً من بروميد البوتاسيوم، ولكن أكسيد الزئبق لا يستطيع أن يمسك بـ حمض الهيبوبروموز الناتج؛ فهو حمض ضعيف، ولذلك يبقى حراً بدلاً من أن يكون هيبوبروميت الزئبق.

ومحلول حمض الهيبوبروموز في الماء أصفر اللون، وهو عامل مؤكسد قوي، وقاصر للألوان، ويشبه في ذلك حمض الهيبوكلوروز.

حمض البروميك "HBrO₃":

يحضر حمض البروميك بإمرار البروم في هيدروكسيد البوتاسيوم ثم تحويل برومات البوتاسيوم الناتجة إلى برومات الفضة بإضافة نترات الفضة، ثم ترسب الفضة بعد ذلك بواسطة ماء البروم على هيئة بروميد الفضة، ويتكون حمض البروميك..



برومات الفضة



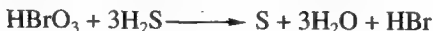
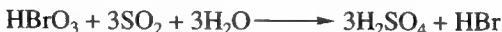
كذلك يمكن تحضير حمض البروميك بفعل الكلور في ماء البروم..



ويلاحظ أن تفاعل الكلور مع الماء لتكوين حمض الكلوريك - محدود جداً، وهو لا يحدث تقريباً في وجود البروم.

ويمكن تركيز حمض البروميك تحت الضغط المخلخل مثله في ذلك مثل حمض الكلوريك، ولكنه ينحل بالحرارة عند تسخينه تحت الضغط الجوي المعتاد، ويتحول إلى البروم والأكسجين؛ وذلك لأن أكاسيد البروم غير ثابتة ولا يمكن فصلها، وهو يختلف في ذلك عن حمض الكلوريك الذي ينحل إلى ثاني أكسيد الكلور كما سبق ذكره.

ويمكن اختزال حمض البروميك إلى بروميد الهيدروجين بواسطة ثاني أكسيد الكبريت الذي يتحول إلى حمض كبريتيك، أو بواسطة كبريتيد الهيدروجين الذي يتحول إلى الكبريت..



ويمكن أيضاً اختزال حمض البروميك بواسطة بروميد الهيدروجين؛ حيث يتكون البروم والماء، ويعد هذا التفاعل عكس تفاعل البروم مع هيدروكسيد البوتاسيوم..



تفاعلات الإضافة والاستبدال

يستخدم البروم للكشف عن وجود الروابط غير المشبعة في المركبات العضوية، وذلك بإضافة محلوله في الكلوروفورم أو في رابع كلوريد الكربون إلى محلول المادة العضوية في المذيب نفسه، فيختفي لون البروم.



ثنائي برومو إيثيلين

كذلك يحل البروم محل الهيدروجين في بعض المركبات العضوية، ومثال ذلك تفاعله مع البنزين لتكوين البروموبنزين..



بروموبنزين

ويستخدم البروموبنزين في تكوين كاشف جرينيارد $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ، كما يستخدم لتنظيم اشتعال الوقود في آلات الاحتراق الداخلي.

ويحل البروم كذلك محل الهيدروجين في كبريتيد الهيدروجين..



كما يحل اليود محل اليود في مركباته..



(I) Iodine اليود

اليود عنصر عدده الذري ٥٣، ووزنه الذري ١٢٦,٩٠٤٤. ويوجد اليود على هيئة أملاحه في مياه البحار بكميات صغيرة، ولكنه يوجد بكميات متوسطة في بعض الأعشاب البحرية، كما تحتوي راسب التترات في شيلي على بعض يودات الصوديوم التي يمكن الحصول منها على كميات كبيرة من اليود.

وقد اكتشف اليود عام ١٨١١ بواسطة العالم «كورتوا» "Courtois" عندما سخن مستخلصات الأعشاب البحرية مع حمض الكبريتيك ولاحظ ظهور أبخرة بنفسجية اللون تحولت عند تبريدها إلى مادة صلبة سوداء، وأطلق على هذه المادة اسم اليود "Iodine" وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية، وتعني اللون البنفسجي.

تحضير اليود

١ - من الأعشاب البحرية:

يحتوي الرماد الناتج من حرق الأعشاب البحرية على نحو ١٪ تقريباً من اليود، وقد تقل هذه النسبة قليلاً عن ذلك إذا زادت درجة حرارة إحراق الأعشاب عن حددها، ويستخلص الرماد الناتج بالماء ثم يركز؛ فتنفصل منه بلورات الأملاح مثل كبريتات البوتاسيوم، وكلوريد البوتاسيوم، وكلوريد الصوديوم. ويعامل المحلول المركز بعد ذلك بحمض الكبريتيك ويقطر مع ثاني أكسيد المنجنيز، وتستقبل أبخرة اليود المتصاعدة في مكثفات متعاقبة، ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلة التالية:

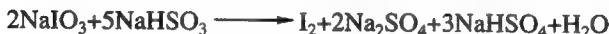


ويمكن أيضاً إزاحة اليود من يوديد الصوديوم بإمرار غاز الكلور في المحلول المركز السابق . .



٢ - من نترات شيلي:

يوجد اليود في المحاليل المركزة الناتجة من إذابة نترات شيلي (نترات الصوديوم)، على هيئة يودات الصوديوم بنسبة تصل إلى نحو ٠.٣ ٪، ويستخلص اليود من هذه المحاليل ليس بطريقة الأكسدة كما في التفاعل السابق مع ثاني أكسيد المنجنيز، ولكن عن طريق اختزالها بمركب بيكبريتيت الصوديوم . .



وينقى اليود الناتج من العمليات السابقة بالتسامي مع إضافة قدر صغير من يوديد الصوديوم للتخلص من الهالوجينات الأخرى إن وجدت، وعادة ما تتسامى مع أبخرة اليود المحضرة من الأعشاب البحرية بلورات لا لون لها من سيانيد اليود ICN وهي مادة سامة وتتصاعد قبل أبخرة اليود، ولذلك يجب التخلص منها.

الخواص الفيزيائية لليود

اليود لا فلز عدده الذري ٥٣، ووزنه الذري ١٢٦.٩٠٤٤، وهو يوجد على هيئة بلورات يميل لونها إلى الأسود، ولها لمعة فلزية، وتعطي أبخرة بنفسجية اللون عند تسخينها. وتنصهر بلورات اليود مع التسامي عند ١١٣.٥°س، وتغلي عند ١٨٤.٣٥°س، ولا يذوب اليود في الماء إلا بنسبة ضئيلة جداً تصل إلى نحو جزء في كل ٥٠٠٠ جزء من الماء، ولكنه يذوب بسهولة في ثاني كبريتيد الكربون، وفي الكلوروفورم مكوناً

محاليل بنفسجية اللون، ويذوب في الكحول وفي محلول يوديد البوتاسيوم مكوناً محاليل بنية اللون، وهو يكون مع يوديد البوتاسيوم ثلاثي يوديد البوتاسيوم أو فوق يوديد البوتاسيوم، ويعرف باسم صبغة اليود، ويستعمل مطهراً.



الخواص الكيميائية لليود

١ - الاتحاد بالهيدروجين:

يتحد اليود مباشرة مع الهيدروجين، وذلك بخلط أبخرته بغاز الهيدروجين، وإمرار الخليط في أنبوبة ساخنة، ولا يسري هذا التفاعل إلى نهايته، ولكنه يصل إلى حالة اتزان تختلف باختلاف درجات الحرارة التي يجري عندها التفاعل..



ويلاحظ أن التفاعل طارد للحرارة، ولذلك يزداد معدل التفاعل العكسي بارتفاع درجة الحرارة، أي يتفكك يوديد الهيدروجين إلى عناصره بزيادة درجة الحرارة، ومثال ذلك أنه يتفكك بنسبة ١٨٪ عند ٣٠٠°س، وبنسبة ٢٤٪ عند ٥٠٠°س، ونظراً لأن التفاعل يتم دون تغير في الحجم؛ فإن الضغط ليس له تأثير على حالة الاتزان.

ولا يمكن تحضير يوديد الهيدروجين بتفاعل حمض الكبريتيك مع يوديد البوتاسيوم؛ لأن يوديد البوتاسيوم الناتج في التفاعل سريعاً ما يتأكسد إلى اليود، ويختزل حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت..



ويمكن تحضير يوديد الهيدروجين باختزال اليود بكبريتيد الهيدروجين..



أو باختزال اليود بواسطة الفوسفور الأحمر في وجود الماء مع التسخين..



ويوديد الهيدروجين غاز لا لون له، يدخن في الهواء، ويتحول إلى سائل كثيف تصل كثافته إلى ٢,٨ عند تبريده إلى -٣٦°س، ويتحول إلى مادة صلبة عند -١٠٥°س، ويذوب يوديد الهيدروجين بسهولة في الماء مكوناً حمض الهيدروبيديك، ويكوّن حمض

الهيدروبيديك محلولاً ثابت الغليان في الماء يحتوي على ٥٨٪ من يوديد الهيدروجين، ويغلي عند ١٢٧°س.

ويؤيد الهيدروجين عامل اختزال قوي، ويظهر ذلك بوضوح في اختزاله لحمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت كما سبق ذكره، وتستعمل المحاليل المركزة لحمض الهيدروبيديك في اختزال كثير من المركبات مثل الكحولات، وعادة ما يتم التفاعل في أنابيب مغلقة حتى لا يتطاير غاز يوديد الهيدروجين.

ويمكن تمثيل تفاعل الاختزال في حالة الكحولات بالمعادلات التالية باعتبار أن التفاعل يتضمن تكوين اليوديد أولاً الذي يختزل بواسطة يوديد الهيدروجين إلى الهيدروكربون مع انفصال اليود:



ويساعد وجود الفوسفور في إتمام تفاعل الاختزال؛ لأنه يتحد مع اليود الناتج ويؤدي إلى استكمال التفاعل.

٢ - الاتحاد بالفلزات:

يتحد اليود مباشرة بالكلور مكوناً أحادي كلوريد اليود ICl ، وثلاثي كلوريد اليود ICl_3 ، كما يتحد بالبروم مكوناً أحادي بروميد اليود IBr فقط، ولكنه يتحد بالفلور مكوناً خماسي فلوريد اليود IF_5 ، وسباعي فلوريد اليود IF_7 .

ويتحد اليود كذلك بالفوسفور مكوناً ثلاثي يوديد الفوسفور PI_3 ، ورباعي يوديد الفوسفور P_2I_4 ، ولكنه لا يتحد مباشرة بالأكسجين، ومع ذلك يكون معه بعض الأكاسيد التي تحضر بطرق غير مباشرة، ومنها ثاني أكسيد اليود IO_2 ، وخماسي أكسيد اليود I_2O_5 ، كذلك لا يتحد اليود مباشرة مع الكربون أو التتروجين؛ ولكنه يحل محل الهيدروجين في النشادر مكوناً يوديد التتروجين، وهو مركب شديد الانفجار.

٣ - الاتحاد بالفلزات:

يشبه اليود الكلور في هذا المجال؛ فهو يتحد مع الفلزات مباشرة مكوناً يوديدات تشبه الكلوريدات في خواصها، ولكن بعض هذه اليوديدات قد يكون ملوناً، ومثال ذلك أنه عند تقليب اليود مع الزئبق يتكون يوديد الزئبقوز Hg_2I_2 على هيئة قشور خضراء على سطح الزئبق، وفي وجود زيادة من اليود يتكون يوديد الزئبقيك HgI_2 وهو أحمر اللون.



ويتحد اليود بالفلزر في مثل هذه اليوديدات الملونة برابطة تساهمية بدلاً من الرابطة الأيونية في الحالات الأخرى مثل يوديد البوتاسيوم . .



ويتحد اليود بالنحاس مكوناً يوديد النحاسوز فقط، ومن المعتقد أن يوديد النحاسيك إذا تكون في أثناء التفاعل؛ فهو ينحل في الحال إلى يوديد النحاسوز واليود . .



ويختلف اليود عن الكلور في أنه يكون فوق يوديدات، ومثال ذلك فوق يوديد البوتاسيوم . .

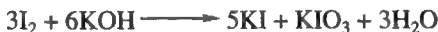


٤ - التفاعل مع القلويات:

يتفاعل اليود مع القلويات مثل هيدروكسيد البوتاسيوم على البارد مكوناً خليطاً من يوديد البوتاسيوم ومن هيبويوديت البوتاسيوم . .



ويختلف هذا التفاعل عن التفاعل المماثل في حالة غاز الكلور؛ فالتفاعل في هذه الحالة تفاعل انعكاسي، أي أن اليود لا يتفاعل كله مع القلوي، كما أن التفاعل قد يؤدي إلى تكوين اليودات KIO_3 حتى على البارد . .



٥ - الخواص المؤكسدة لليود:

يعد اليود عاملاً مؤكسداً قوياً، وإن كان أقل قوة من الكلور إلى حد ما، وهو يؤكسد كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت . .



كما يزيل الصوديوم من المركبات المحتوية على المجموعة $[SNa]$ ويحولها إلى ثنائي الكبريتيد $[-S-S-]$ ، ومثال ذلك تفاعله مع ثيوكبريتات الصوديوم وتحويلها إلى ترائيونات الصوديوم . .



ثيو كبريتات الصوديوم

تتراثيونات الصوديوم

ويشبه هذا تفاعل الكلور مع منجنات البوتاسيوم وتحويلها إلى برمنجنات البوتاسيوم ..



أكاسيد اليود وأحماضه الأكسجينية

ثنائي أكسيد اليود "IO₂":

يتكون ثنائي أكسيد اليود الذي يرمز له أحياناً بالرمز I₂O₄ بصحن اليود مع حمض النتريك المركز (كشافته ١.٥)، ويتكون الأكسيد على هيئة مسحوق أصفر غير متبلور ينحل عند تسخينه إلى ١٨٠°م إلى اليود وخماسي أكسيد اليود ..



ولكنه يتفاعل مع الماء عند درجة الغليان مكوناً حمض اليوديك مع انفصال اليود. كذلك يتصرف كقاعدة عند تفاعله مع حمض الكبريتيك، وعند تبريد خليط التفاعل بينه وبين الحمض المركز تنفصل بلورات من الكبريتات (IO₂)H₂SO₄.

خماسي أكسيد اليود "I₂O₅":

يعرف أيضاً باسم انهيدريد اليوديك؛ لأنه يتكون عند تسخين حمض اليوديك فوق ٢٠٠°م، وهو عبارة عن مسحوق غير متبلور أبيض اللون ينحل إلى اليود والأكسجين إذا سخن فوق ٣٠٠°س ..



كما أنه يؤكسد أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون إذا سخن الخليط عند ١٥٠°س ..



حمض الهيويودوز "HIO":

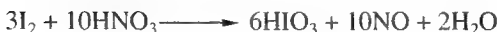
يتكون حمض الهيويودوز بتفاعل أكسيد الزئبقيك مع اليود المعلق في الماء، ويتكون في هذا التفاعل يوديد الزئبقيك ..



وتحضر أملاحه بتفاعل اليود مع القلويات كما سبق ذكره.

حمض اليوديك "HIO₃":

يحضر حمض اليوديك بتفاعل اليود مع حمض النتريك..



كما يحضر بأكسدة اليود بماء الكلور..



ويمكن التخلص من حمض الهيدروكلوريك الناتج برج المحلول مع أكسيد الفضة لترسيبه على هيئة كلوريد الفضة.

كذلك يمكن تحضيره بتفاعل حمض الكبريتيك مع يودات الباريوم..



ويتم التخلص من كبريتات الباريوم بالترشيح

وحمض اليوديك مادة متبلورة سهلة الذوبان في الماء، وهو حمض أحادي القاعدية، وهو يكون أملاحًا متعادلة مثل يودات البوتاسيوم KIO₃ وأملاحًا حمضية مثل يودات البوتاسيوم الهيدروجينية KH(IO₃)₂ أو (KH₂)(IO₃)₃، وعند تسخينه إلى ٢٠٠°س يتحول إلى أنهيدريد اليوديك I₂O₅.

حمض فوق اليوديك "HIO₄":

يحضر حمض فوق اليوديك HIO₄.2H₂O بالأكسدة الإلكتروليتية لحمض اليوديك، ولا يعرف الحمض اللامائي، ويمكن تحضير فوق يودات البوتاسيوم بنفس الطريقة من يودات البوتاسيوم، وتعرف أملاحه مثل يودات البوتاسيوم K₃IO₅، KIO₄ المشتقة من الحمض HIO₄.2H₂O، K₅IO₆ المشتقة من الحمض HIO₄.2H₂O.



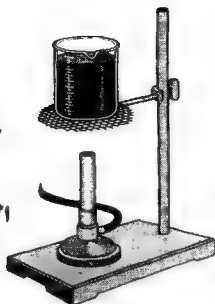
الباب الثالث عشر

عناصر المجموعة السادسة

في الجدول الدوري

الأكسجين - الكبريت - السليوم

التلوريوم - البولونيوم



العناصر الأربعة الأولى من هذه المجموعة - وهي الأكسجين، والكبريت والسليوم، والتلوريوم - لا فلزات، أما العنصر الخامس - وهو البولونيوم - فهو عنصر فلزي مشع، والأكسجين غاز ينتشر وجوده في الغلاف الجوي، أما الكبريت والسليوم والتلوريوم فهي مواد جامدة في درجات الحرارة العادية.

وتحتوي المدارات الخارجية لذرات هذه العناصر على ستة إلكترونات، وتوزع إلكتروناتها على المدارات الأخرى كما في الجدول التالي: (١٣-١)

جدول (١٣ - ١)

العنصر	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
الأكسجين	٢، ٦	٨
الكبريت	٢، ٨، ٦	١٦
السليوم	٢، ٨، ١٨، ٦	٣٤
التلوريوم	٢، ٨، ١٨، ١٨، ٦	٥٢
البولونيوم	٢، ٨، ١٨، ٣٢، ٦	٨٤

وهذه العناصر في أغلب مركباتها ثنائية التكافؤ، وتعطي في محاليلها أيونات سالبة مثل أيون الكبريتيد S^{2-} ، وأيون السليد Se^{2-} ، وأيون التلوريد Te^{2-} .

الأكسجين والأوزون

(O₂) الأكسجين

يعد الأكسجين من أكثر العناصر انتشاراً على سطح الكرة الأرضية، فهو يوجد على هيئة الحرة في الهواء وتصل نسبته فيه إلى نحو ٢٠,٩٪ بالحجم، أو ٢٣٪ بالوزن، كما يوجد متحداً مع الهيدروجين في الماء، وتصل نسبته فيه إلى نحو ٨٦٪، كما يوجد على هيئة أكاسيد ومركبات متنوعة في قشرة الأرض، وبذلك تصل نسبته في كل من الغلاف الجوي ومياه المحيطات وتربة الأرض إلى ما يقرب من ٥٠٪.

وقد اكتشف وجود غاز الأكسجين عام ١٧٧١ بواسطة الكيميائي السويدي «شيل» "Scheele" ووصفه بأنه غاز تنوهج فيه الأجسام المشتعلة، ثم حضره العالم الإنجليزي «بريستلي» "Priestley" عام ١٧٧٤، بتسخين أكسيد الزئبق، وأطلق عليه لافوازييه بعد ذلك اسم الأكسجين، أي مكون الأحماض لأن الأحماض المعروفة في ذلك الحين كانت كلها تحتوي على الأكسجين.

طرق تحضير غاز الأكسجين:

١ - من الهواء الجوي: يمكن الحصول على غاز الأكسجين بإسالة الهواء الجوي بالضغط والتبريد إلى - ٢٠٠°م، ثم السماح للهواء المسال بالتبخير بصورة تدريجية فيغلي الأكسجين السائل عند - ١٨٣ متحولاً إلى غاز تصل درجة نقاوته إلى ٩٩٪ ويمكن تعبئته في أسطوانات من الصلب.

٢ - بتفكك أكاسيد الفلزات: تختلف أكاسيد الفلزات في سلوكها تجاه درجات الحرارة؛ فالفلزات النبيلة مثل الفضة تفكك أكاسيدها عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية، وبذلك يمكن تحضير غاز أكسجين عالي النقاوة بتسخين أكسيد الفضة:



ويتصرف أكسيد الزئبق بنفس الأسلوب، فعند تسخين الزئبق إلى درجة حرارة تقترب من درجة غليانه في تيار من الهواء، يتحد الزئبق بأكسجين الهواء مكوناً أكسيد الزئبق، الذي سريعاً ما ينحل بعد ذلك عند تسخينه إلى درجة حرارة أعلى من ذلك مطلقاً الأكسجين، وكان هذا التفاعل هو الذي أدى إلى اكتشاف غاز الأكسجين بواسطة «بريستلي».



وقد أعاد «لافوازييه» استخدام هذا التفاعل لإثبات أن عملية الاحتراق تعتمد على امتصاص غاز الأكسجين من الهواء بواسطة المادة المحترقة.

وهناك أكاسيد مثل أكاسيد الفلزات القلوية (K_2O , Na_2O)، وأكسيد المغنسيوم (MgO) لا تنحل أو تتفكك بالحرارة.

٣ - يتفكك فوق الأكاسيد: تتفكك بعض فوق الأكاسيد بالحرارة كما يتفكك بعضها الآخر في وجود الماء أو في وجود الأحماض:

أ - التفكك بالحرارة: حصل «ثيل» على غاز الأكسجين بتسخين ثاني أكسيد المنجنيز عند درجة حرارة عالية:



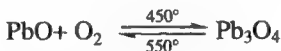
ويتضح من هذه المعادلة أن ناتج التفاعل هو أيضًا أكسيد يشبه أكسيد الحديد Fe_3O_4 .

ويتفكك فوق أكسيد الرصاص أيضًا بالحرارة مكونًا الليثارج:

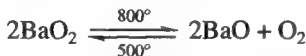


الليثارج

ويمكن استخدام أكسيد الرصاص الأحمر (السلقون) Pb_3O_4 في هذا التفاعل، وذلك بتسخين الليثارج في الهواء عند ٤٥٠°س لتكوين الأكسيد الأحمر، ثم رفع درجة الحرارة إلى ٥٥٠°س لتفكيك هذا الأكسيد الأحمر إلى الليثارج والأكسجين مرة أخرى.



ويتفكك فوق أكسيد الباريوم أيضًا بالحرارة، ويتكون فوق أكسيد الباريوم بتسخين أكسيد الباريوم (الباريتا) عند ٥٠٠°س، ثم ينحل بعد ذلك عند بلوغ درجة الحرارة إلى نحو ٨٠٠°س.



وقد استخدمت هذه الطريقة مدة ما لتحضير غاز الأكسجين في الصناعة، وعرفت باسم «طريقة برين» "Brin Process"، وتضمنت تسخين أكسيد الباريوم في تيار من الهواء تحت الضغط عند ٧٠٠°س، ويتم التحكم في اتحاد الأكسجين مع البارييتا، أو انطلاقه من فوق الأكسيد المتكون بتغيير الضغط فقط، ويحتوي الأكسجين الناتج من هذه الطريقة على نحو ٩٦٪ من الأكسجين، ونحو ٤٪ من النتروجين الناتج من الهواء.

ب - التفكك في وجود الأحماض: تتفكك بعض فوق الأكاسيد في وجود الأحماض، ومثال ذلك تفكك فوق أكسيد المنجنيز في وجود حمض الكبريتيك طبقاً للمعادلة التالية:



ولا يصلح استخدام حمض الهيدروكلوريك في هذا التفاعل؛ لأن ناتج التفاعل في هذه الحالة هو غاز الكلور.

ج - التفكك في وجود الماء: تتفاعل بعض فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيد الصوديوم مع الماء وينطلق منها غاز الأكسجين.



فوق أكسيد الصوديوم

وقد استخدم هذا التفاعل مدة ما في تجديد الهواء في الأماكن المغلقة؛ فهو يطلق غاز الأكسجين في الهواء، ويمتص منه غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج من التنفس بواسطة القلوي الناتج في التفاعل.

٤ - بتفكك الأملاح: تنحل بعض الأملاح مثل نترات البوتاسيوم عند تسخينها، وهي تطلق غاز الأكسجين وتحول إلى نترات البوتاسيوم:

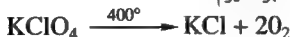


نترات البوتاسيوم

كذلك تتفكك كلورات البوتاسيوم عند تسخينها إلى درجة الانصهار، أي عند ٣٧٠°س، وهي تتحول إلى خليط من كل من كلوريد البوتاسيوم، وفوق كلورات البوتاسيوم. وعند رفع درجة حرارة هذا الخليط إلى ٤٠٠°س تفقد فوق الكلورات الأكسجين وتتحول إلى الكلوريد.



فوق كلورات البوتاسيوم

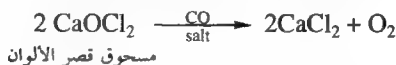


ويتم هذا التفاعل عند درجة حرارة ٢٤٠°س في وجود قليل من ثاني أكسيد المنجنيز، ولهذا يحضر الأكسجين في المعمل بتسخين كلورات البوتاسيوم مع قليل من ثاني أكسيد المنجنيز.

وتتفكك أيضاً برمنجنات البوتاسيوم عند تسخينها تسخيناً هيناً مكونة منجنات البوتاسيوم والأكسجين .



ويتفكك مسحوق قصر الألوان عند تسخينه وحده معطياً غاز الكلور ، ولكنه يعطي غاز الأكسجين عند تسخين محلوله مع أحد أملاح الكوبالت عند ٧٠ - ٨٠ م .



أما ثاني كرومات البوتاسيوم فلا تتحل وحدها بالحرارة ، ولكنها تتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز وتطلق الأكسجين .



٥ - **بالتحليل الكهربائي للماء :** يمكن تحضير كل من الأكسجين النقي والهيدروجين النقي بالتحليل الكهربائي للماء في وجود قليل من هيدروكسيد الباريوم للمساعدة على توصيل التيار الكهربائي (انظر الهيدروجين) .



الخواص الفيزيائية لغاز الأكسجين :

الأكسجين غاز لا لون له ولا رائحة ، كثافته ١,٤٢٩ جم / لتر عند درجة الصفر المئوي وتحت ضغط ٧٦٠ مم زئبق ، وعدده الذري ٨ ووزنه الذري ١٥,٩٩٩٤ .

ويذوب الأكسجين في الماء بنسبة ٤٪ بالحجم عند ٨ س بالمقارنة بغاز النتروجين الذي يذوب في الماء عند نفس هذه الدرجة بنسبة ٢٪ فقط ، ولهذا فإن الهواء الذائب في الماء ترتفع فيه نسبة الأكسجين إلى نحو ٣٢٪ بالمقارنة بنسبته في الهواء التي تصل إلى ٢١٪ فقط .

ويمكن إسالة غاز الأكسجين بالضغط والتبريد ، والأكسجين السائل لونه أزرق باهت ، ويغلي عند - ١٨٣ س . ودرجة الحرارة الحرجة لغاز الأكسجين ، وهي الدرجة التي لا يمكن إسالته فيها أو في درجات حرارة أعلى منها مهما استخدمنا من ضغوط ؛ هي - ١١٨ س . وعند تبخير الأكسجين السائل بسرعة كبيرة ، تنخفض درجة حرارته ، ويتحول إلى مادة صلبة متبلورة لونها ضارب إلى الزرقة ، وتنصهر عند - ٢٢٧ س .

الخواص الكيميائية لغاز الأكسجين :

يكون غاز الأكسجين مركبات مع كل العناصر الأخرى فيما عدا الغازات الخاملة ، وهو يستخدم لهذا السبب ، بالإضافة إلى أسباب أخرى ، في حساب الأوزان الذرية لبقية العناصر الأخرى .

ويمكن تحضير أكاسيد أغلب العناصر بطرق مباشرة ، أي بالاتحاد المباشر بين العنصر والأكسجين ، فيما عدا الفلزات النبيلة مثل الفضة والذهب والبلاتين ، وكذلك الهالوجينات التي تحضر أكاسيدها بطرق غير مباشرة .

تفاعلات الأكسدة :

تعني الأكسدة اتحاد المادة بالأكسجين ، على حين يعني الاختزال إزالة الأكسجين من المادة، رغم أنه يعني أيضاً إضافة الهيدروجين في حالات أخرى .

وتختلف سرعة عملية التأكسد من حالة إلى أخرى ، فهي قد تكون سريعة وتحدث بعنف شديد، ويصدر عنها ضوء وحرارة كما في حالة الاحتراق ، أو تكون بطيئة كما في حالة صدأ الحديد، أو جفاف الزيوت النباتية المستخدمة في عمليات الطلاء .

وتعرّف عملية الأكسدة بصفة عامة على أنها: فقد الذرة للإلكترون أو أكثر ، وتعني عملية الاختزال اكتساب الذرة المتعادلة للإلكترون أو أكثر .

ويعد غاز الأكسجين غازاً فعالاً ونشطاً، فهو يتحد بعدد من العناصر والمركبات في درجة حرارة الغرفة ، وعند درجات حرارة مرتفعة تشتعل بعض المواد في وجود الأكسجين .

أ- التأكسد في درجة حرارة الغرفة :

يشتمل الفوسفور أو يتوهج عند تعريضه للهواء في درجة الحرارة العادية ، وهو يكون في الهواء الجاف أكسيد الفوسفور .



كذلك يمتص الحديد غاز الأكسجين في درجات الحرارة العادية مكوناً أكسيد الحديد .



ولهذا السبب يصدأ الحديد في الهواء ، ويحتوي صدأ الحديد في الجو الرطب على الأكسيد وعلى هيدروكسيد الحديدك و كربونات الحديدوز .

ويتحد أيضاً أكسيد التريث بالأكسجين في درجة حرارة الغرفة مكوناً سحباً بنية اللون من فوق كسيد التروجين .



كذلك يتأكسد حمض الكبريتوز في وجود أكسجين الهواء في درجات الحرارة العادية إلى حمض الكبريتيك .



وتتأكسد أيضاً بعض الأملاح مثل أملاح الكبريتيت والحديدوز، والنحاسوز والقصديروز إلى ملح الكبريتات، والحديديك، والنحاسيك والقصديريك على الترتيب.



كبريتيت الكالسيوم

كبريتات كالسيوم



كبريتات حديدوز

كبريتات حديديك



كلوريد نحاسوز

كلوريد نحاسيك



كلوريد قصديروز

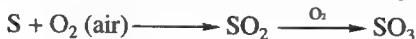
كلوريد قصديريك

ويتحد غاز الأكسجين بغاز الهيدروجين عند درجات الحرارة العادية في وجود عامل مساعد مناسب مثل فلز النيكل المجزأ تجزئاً دقيقاً، كما تتأكسد بعض المركبات العضوية عند تعرضها للهواء في درجات الحرارة العادية، مثل الأمينات والفينولات حتى أن البايروجالول يستخدم في محلوله القلوي لامتصاص غاز الأكسجين بكفاءة عالية .

يضاف إلى ذلك أن عملية التنفس في الكائنات الحية تؤدي إلى حدوث عمليات أكسدة في الخلايا الحية في درجات الحرارة المعتادة .

ب - التأكسد في درجات الحرارة العالية :

يحترق الكبريت في الهواء مكوناً ثاني أكسيد الكبريت ، وعندما يحترق الكبريت في جو من الأكسجين يتكون قدر صغير من ثالث أكسيد الكبريت .



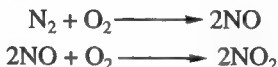
ويحترق الكربون في الهواء مكوناً غاز ثاني أكسيد الكربون ، ويتكون في هذا التفاعل قدر من أول أكسيد الكربون نتيجة لاختزال بعض ثاني أكسيد الكربون بواسطة عنصر الكربون .



كذلك يحترق السليكون واليورون في جو من الأكسجين لتكوين الأكاسيد المقابلة لكل منهما .



أما التروجين فلا يتحد بالأكسجين إلا عند درجة حرارة القوس الكهربائي ، ويتكون في هذه الحالة أكسيد التريك ، وعند انخفاض درجة الحرارة إلى ٨٠٠ م يتكون قدر آخر من فوق أكسيد التروجين .



ويختلف الأمر بالنسبة للفلزات من حالة إلى أخرى ، فالفلزات الثقيلة مثل الفضة والذهب والبلاتين ، لا تتأكسد بسهولة ، أما بقية الفلزات الأخرى مثل الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم فهي تشتعل في الهواء ، على حين تشتعل بعض الفلزات مثل النحاس والرصاص والقصدير والحديد عند تسخينها في الهواء وهي على هيئة برادة أو مسحوق فقط . ويمكن تمثيل تفاعل الفلزات مع الأكسجين بالمعادلة التالية .



حيث يمثل السهم العلوي تفكك الأكسيد في درجات الحرارة العالية كما في حالة أكاسيد الذهب والبلاتين ، ويمثل السهم السفلي تكون الأكسيد الثابت في حالة الفلزات الأخرى مثل النحاس والرصاص والقصدير والصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم . . . إلخ على حين يمثل السهمان معاً حالة كل من الفضة والزنك ، فإن تكون الأكسيد في حالة كل منهما عبارة عن تفاعل انعكاسي يتوقف اتجاهه على درجة الحرارة ، فيتكون الأكسيد عند درجات الحرارة المتوسطة ، ويتفكك عند درجات الحرارة العالية .

وتتم بعض تفاعلات الأكسدة ببطء في كثير من الحالات ؛ ولهذا يحتاج الأمر أحياناً إلى استخدام عامل مساعد ، فالهيدروجين لا يتفاعل مع الأكسجين في درجات الحرارة العادية ، ولكن التفاعل يتم بسهولة في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو الباليديوم ، حتى عند درجات الحرارة بالغة الانخفاض .

كذلك لا يتأكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت بسهولة إلى ثالث أكسيد الكبريت ، ولكن التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء يسري بسهولة في وجود عامل مساعد مثل البلاتين أو الفناديوم .

وتحتاج عملية أكسدة النشادر إلى أكسيد التريك (في صناعة حمض التريك) إلى استخدام عامل مساعد من هذا النوع حتى يسري التفاعل .



العوامل المؤكسدة :

عادة ما يستخدم غاز الأكسجين في عمليات الأكسدة ، ولكن هناك بعض المواد الأخرى التي تستعمل لهذا الغرض ، وقد يكون بعضها أكثر كفاءة من غاز الأكسجين في حالات خاصة ، ومن أمثلة هذه المواد :

١- الأوزون وفوق أكسيد الهيدروجين :

ويمكن اعتبار الأوزون O_3 على أنه غاز أكسجين به ذرة زائدة من الأكسجين ، كما يمكن اعتبار فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 على أنه ماء به ذرة زائدة من الأكسجين ، وتستخدم هذه المواد في كثير من عمليات الأكسدة ، فالأوزون مثلاً يستخدم في أكسدة بعض المواد العضوية غير المشبعة دون أن يؤدي إلى احتراقها .

ب- حمض التريك وحمض الكبريتيك :

يتفاعل كل من هذين الحمضين مع الفضة والنحاس بسبب قدرتهما على الأكسدة ، كذلك يتأكسد الكربون عند تسخينه مع حمض الكبريتيك ، ويختزل الحمض نفسه إلى ثاني أكسيد الكبريت .



وتزداد قدرة هذه الأحماض على الأكسدة عند إضافة ملح من أملاح الزئبق ، مثل كبريتات الزئبق إلى خليط التفاعل .

ج- أكاسيد الكروم والمنجنيز وأملاحهما :

الأكاسيد عالية التكافؤ لكل من الكروم والمنجنيز عوامل مؤكسدة قوية ، وكذلك أملاحهما مثل ثاني كرومات البوتاسيوم ، وبرمنجنات البوتاسيوم . ويستخدم ثاني أكسيد المنجنيز ، وكذلك بعض أكاسيد الرصاص في أكسدة بعض المواد مثل حمض الأكراليك الذي يتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون والماء طبقاً للمعادلة التالية .



حمض أكراليك



د- عوامل مؤكسدة أخرى :

مثل ماء الكلور الذي يؤكسد غاز ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت كما يلي :



وكذلك أحماض الكلوريك HClO_3 ، وفوق الكلوريك HClO_4 ، وأملاح الهيبوكلوريت ونترات الصوديوم وغيرها .

استخدامات غاز الأكسجين :

يعبأ الأكسجين عالي النقاوة في إسطوانات خاصة لإثراء الهواء بالأكسجين في عمليات التنفس لبعض المرضى في المستشفيات ، كذلك يستخدم مع الهيدروجين لتكوين شعلة « الأوكسي هيدروجين » التي تصل درجة حرارتها إلى نحو ٢٤٠٠ س ، وهي تستخدم في تشكيل السليكا والبلاطين وغيرها .

يستخدم خليط الأكسجين والأسيتلين لتكوين شعلة « الأوكسي أسيتلين » وتصل درجة حرارتها إلى نحو ٢٦٠٠ س وتستخدم في عمليات لحام الفلزات .

يستخدم الأكسجين أيضاً في بعض عمليات التطهير ، كما يستخدم الأكسجين السائل كأحد مكونات وقود الصواريخ .

وللأكسجين أهمية خاصة ، فهو ضروري لاستمرار الحياة ، ويكون نحو ٢٠٪ من الأنسجة الحيوانية ونحو ٤٠٪ من الأنسجة النباتية ، ونحو ٦٠٪ من جسم الإنسان . والأكسجين هام جداً لعمل مخ الإنسان ، وهو سام عندما تزيد نسبته على حد معين .

الأوزون (O₃)

يتكون نوع نشيط من الأكسجين يحتوي جزيؤه على ثلاث ذرات من عنصر الأكسجين، وذلك عند إمرار شرارة كهربائية في الهواء أو في غاز الأكسجين . ويطلق على هذا الغاز اسم الأوزون وهي كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية وتعني الرائحة لأن رائحته نفاذة .

وقد اكتشف وجود الأوزون عام ١٧٨٥ عندما لوحظ أن الأكسجين يكتسب رائحة نفاذة عند إمرار شرارة كهربائية فيه أو عند انطلاق غاز الأكسجين من عملية التحليل الكهربائي للماء باستخدام تيار قوي من الكهرباء .

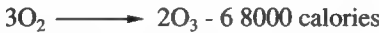
ويوجد غاز الأوزون بكميات قليلة في الطبقات العليا من الغلاف الجوي للأرض ، وهو يكون طبقة رقيقة لها أهمية خاصة ، فهي تمتص الأشعة فوق البنفسجية الواردة من الشمس، وتمنع وصولها إلى سطح الأرض بكامل قوتها، وبذلك تحمي هذه الطبقة الكائنات الحية من غوائل هذه الأشعة التي قد تسبب سرطان الجلد وتدمر الخلايا الحية .

وتوجد نسبة ضئيلة جداً من غاز الأوزون قرب سطح الأرض لا تزيد على جزء في المليون، وقد تزيد عن ذلك قليلاً بالقرب من شواطئ البحار .

تحضير الأوزون :

يحضر الأوزون بإمرار شرارة كهربائية صامتة "Silent" في الهواء أو في جو من غاز الأكسجين . وتختلف الشرارة الصامتة عن الشرارة الكهربائية المعتادة في أنها تمر بين الأقطاب الكهربائية من خلال مواد عازلة مثل الزجاج أو المايكا ، وبذلك يمنع مرور الشرارات الكبيرة التي قد تكون أكاسيد التروجين من الهواء .

ويعد تحول غاز الأكسجين إلى أوزون عملية ماصة للحرارة كما يظهر من المعادلة التالية :



ولهذا فإن تحول الأكسجين إلى أوزون يتم برفع درجة الحرارة وتوفير قدر من الطاقة لإتمام التحول . وعند درجات الحرارة العادية تميل جزيئات الأوزون إلى التفكك، وحتى عند درجة ٢٠٠° م يتفكك الأوزون تلقائياً إلى الأكسجين وبسرعة كبيرة جداً .

ويمكن القول أن غاز الأوزون يكون ثابتاً فقط عند درجات الحرارة العالية لأنه مركب ماص للحرارة، ويمكن الحصول على الأوزون بتبريد الخليط الناتج من الأكسجين والأوزون بسرعة كبيرة إلى درجات الحرارة العادية، وهو يبقى ثابتاً إلى

حد ما عند هذه الدرجات المنخفضة لأن سرعة تفاعل التفكك إلى الأكسجين بطيئة جدا عند هذه الدرجات .

الخواص الفيزيائية للأوزون:

عند تحضير الأوزون بإمرار الشرارة الصامتة في غاز الأكسجين ، يتحول نحو ١٤٪ من غاز الأكسجين إلى الأوزون عند درجة الصفر المئوي . وعند تبريد هذا الخليط في الهواء السائل يتحول الأوزون إلى سائل أزرق اللون له خواص مغناطيسية ، ولكن غاز الأوزون الناتج من تبخر هذا السائل قد يتعرض للانفجار برفع درجة الحرارة أو في وجود آثار ضئيلة من أي مادة عضوية .

والأوزون النقي الناتج من التقطير التجزيئي لهذا الخليط (باحتراس شديد) يغلي عند - ١١٢ °م وكثافته ١,٧١ عند - ١٨٣ °م .

ويذوب الأوزون في الماء ولكنه يعطي الماء رائحة غريبة وطعمًا غير مستساغ؛ ولهذا فإن الماء الذي يتم تطهيره بواسطة غاز الأوزون يجب تهويته بإمرار تيار من الهواء فيه حتى يصبح طعمه مستساغًا مرة أخرى .

الخواص الكيميائية للأوزون :

الأوزون عامل مؤكسد قوي أكثر من غاز الأكسجين ويستدل على ذلك بالتفاعلات التالية :

أ- إطلاق اليود : يطلق الأوزون اليود من محلول يوديد البوتاسيوم، وعند إضافة قطرة من محلول النشا إلى محلول اليوديد ، فإن ظهور اللون الأزرق يعد دليلاً على وجود الأوزون ، وهذا الاختبار شديد الحساسية .

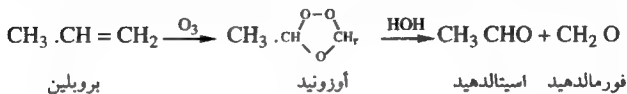


ويستخدم هذا التفاعل أيضاً في التقدير الكمي لغاز الأوزون نظراً لأن كلا من اليود المنطلق وهيدروكسيد البوتاسيوم المتكون يمكن معايرتهما بطرق بسيطة .

ب- أكسدة الزئبق : عند وجود الأوزون بكميات صغيرة جداً فإنه يؤدي إلى أكسدة الزئبق، ويمكن ملاحظة ذلك باتساخ سطح الزئبق اللامع وتعلقه بجدران الإناء الحاوي له . كذلك يؤكسد الأوزون الكبريتيدات إلى كبريتات وأملاح المنجنوز إلى أملاح المنجنيك .

ج- أكسدة المركبات العضوية : تتفاعل كثير من المركبات العضوية مع الأوزون، وبخاصة المركبات التي تحتوي على روابط غير مشبعة؛ ولهذا لا تستخدم أنابيب أو سدادات من المطاط عند تحضير غاز الأوزون؛ لأنها تلف في خلال عدة دقائق . ومن

أمثلة هذه التفاعلات تفاعل الأوزون مع البروبيلين ، فهو يضيف أولاً إلى الرباط غير المشبع مكوناً ما يعرف بالأوزونيد "Ozonide" الذي ينحل في وجود الماء معطياً خليطاً من الفورمالدهيد والاستيالدهيد .



تفكك الأوزون :

الأوزون غاز غير ثابت ، وهو يتفكك ببطء عند درجات الحرارة العادية ، ويتفكك سريعاً عند ٢٠٠°س . ويمكن إبطاء سرعة تفكك الأوزون بواسطة الماء وهي بذلك تعد عامل تثبيت أو حافزاً سلبياً "negative catalyst" وقد وجد أن غاز الأوزون الجاف يتفكك عند درجة الصفر بسرعة تزيد بنحو ثلاثين مرة على سرعة تفكك الغاز الرطب عند درجة ٢٦,٤°س ، ولهذا يعتقد أن ميل غاز الأوزون للانفجار عند تبخيره من السائل يعود إلى جفافه التام تحت هذه الظروف .

ويتفكك الأوزون بسرعة كبيرة في وجود بعض الفلزات المجزأة تجزئاً دقيقاً مثل أسود البلاتين أو في وجود بعض الأكاسيد مثل أكسيد الفضة أو ثاني أكسيد المنجنيز ، وتعمل مثل هذه المواد كحافز للتفكك دون أن تتغير طبيعتها .

الصيغة الجزيئية للأوزون :

قام « سورييت » "Soret" عام ١٨٦٦ بتعيين الصيغة الجزيئية لغاز الأوزون ، وذلك بمقارنة الزيادة في الحجم الناتج من تفكك الأوزون بالحرارة بالنقص الحادث في الحجم نتيجة لامتصاص الأوزون بزيوت التربينتين ، مع استخدام نفس النسبة من خليط الأوزون والأكسجين في كلتا الحالتين .

وقد تبين من هذه التجربة أن الزيادة في الحجم كانت تساوي نصف حجم الأوزون الذي امتصه زيت التربينتين ، وبذلك اعتبر أن الوزن الجزيئي للأوزون يزيد بنسبة ٥٠% على الوزن الجزيئي للأكسجين أي أن صيغته الجزيئية O_3 طبقاً للمعادلة .



ثلاثة حجوم حجمين من
من الأكسجين الأوزون

وقد اقترحت الصيغ التركيبية التالية لجزيء الأوزون



وتدل الصيغة الأولى التي تكون فيها ذرات الأكسجين حاملة لبعض الشحنات الكهربائية على الاتصال الضعيف بين إحدى ذرات الأكسجين ببقية جزيء الأكسجين مما يتمشى مع السرعة التي يتفكك بها غاز الأوزون .

الكبريت (S) Sulphur

يوجد الكبريت على هيئة بعض مركباته في قشرة الأرض بنسبة صغيرة لا تزيد على ١,٠٪ على وجه التقريب . وأهم مركبات الكبريت الطبيعية هي كبريتيد الحديد ، أو بيريت الحديد FeS_2 ، وكبريتيد الرصاص أو الجالينا PbS ، وكبريتيد الزئبق أو السنابار HgS ، وكبريتيد النحاس CuS ، وكبريتات الكالسيوم أو الجبس $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. ويعد كبريتيد الحديد من أهم خامات الكبريت ، وهو يستخدم على نطاق واسع في تحضير حمض الكبريتيك .

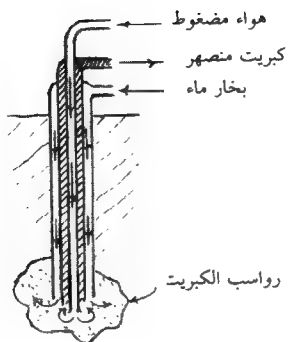
ويوجد الكبريت في صورته الحرة في بعض المناطق البركانية كما في جزيرة صقلية، ويستخرج من رواسبه في هذه المناطق بصهره للتخلص مما يختلط به من الحجر الجيري ومن فئات الصخور ، ويتم ذلك بإشعال جزء منه إما وحده وإما بمساعدة أحد أنواع الوقود ، فتصهر بقية رواسب الكبريت وتخرج إلى سطح الأرض . وينقي الكبريت الناتج بتقطيره في أوعية من الحديد ، ويرد بخاره على هيئة سائل يصب في قوالب على هيئة قضبان ، أو تبرد أبخرته إلى مادة صلبة يطلق عليها اسم « زهر الكبريت » "Sulphur Flowers".

ويستخرج الكبريت من باطن الأرض في بعض المناطق الأخرى كما في لويزيانا بالولايات المتحدة ، بطريقة أخرى تعرف باسم « طريقة فراش » "Frash Process"، ويدفع فيها البخار فوق الساخن في أنبوبة رأسية تصل إلى رواسب الكبريت، فينصهر الكبريت ويدفع بعد ذلك بواسطة الهواء المضغوط إلى أنبوبة أخرى ترفعه إلى سطح الأرض ، ويترك الكبريت المنصهر يبرد في غرف خاصة على هيئة كتل كبيرة يتم تكسيرها وتعبئتها ، ويغلب أن يكون الكبريت المستخرج بهذه الطريقة نقيا بدرجة كافية (شكل ١٣-١).

الخواص الفيزيائية للكبريت :

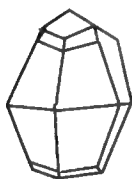
الكبريت مادة جامدة هشة صفراء باهتة اللون ، عدده الذري ١٦ ووزنه الذري ٣٢,٠٦٤ ، ينصهر عند ١١٢,٨ °س ، ويغلي عند ٤٤٤,٦ °س تحت الضغط الجوي المعتاد ، وهو لا يذوب في الماء ويذوب في ثاني كبريتيد الكربون . وقد عرف الكبريت منذ زمن بعيد ، ويوجد على عدة صور ، وتعرف هذه الخاصية باسم «التأصل» "Allotropy"، وقد قدم العالم الألماني « برزيلوس » هذا المصطلح عام ١٨٤١ للدلالة على العنصر الذي يمكن الحصول عليه في أكثر من صورة واحدة .

ويتبلور الكبريت في أربعة أشكال بلورية ، وتعرف هذه الخاصية باسم تعدد الأشكال "Polymorphism"، وقد وضع العالم « ميتشرليش » "Mitscherlich"

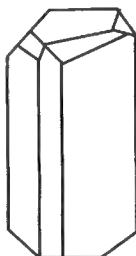


شكل (١٣ - ١)

طريقة فراش لاستخراج الكبريت من باطن الأرض



كبريت معيني



كبريت منشوري



كبريت صدفى



كبريت رقائقى

شكل (١٣ - ٢)

هذا المصطلح عام ١٨٣٢ لوصف العناصر وكذلك المركبات التي تسيلور في أكثر من صورة بلورية واحدة ، وتختلف كل من هذه الصور عن الأخرى في ترتيب الذرات في الشبيكة البلورية فقط ، ولكن هذا الاختلاف يزول ويختفي تمامًا عند صهرها أو عند ذوبانها في مذيب ما .

والصور التأصلية للكبريت هي :

Rhombic Sulphur	الكبريت المعيني
Prismatic Sulphur	الكبريت المنشوري
Tabular Sulphur	الكبريت الرقائقي
Pearly Sulphur	الكبريت الصدفي

انظر شكل (١٣ - ٢) .

الكبريت المعيني :

الكبريت المعيني هو الصورة الثابتة للكبريت ، وهي صورته في درجات الحرارة العادية ، وكثافته ٠,٦ جم/سم^٣ ، وهو سهل الذوبان في ثاني كبريتيد الكربون ، وينصهر الكبريت المعيني عند ١١٢,٨° س بالتسخين السريع ، ولكنه يتحول بالتسخين البطيء إلى الكبريت المنشوري عند ٩٦° س ، الذي ينصهر بعد ذلك في درجة حرارة أعلى قليلاً عند ١١٩,٢٥° س .

الكبريت المنشوري :

يتكون الكبريت المنشوري من الكبريت المنصهر عند تبريده ، وكثافته أقل قليلاً من الكبريت المعيني وتصل إلى نحو ١,٩٨ جم/سم^٣ عند درجة الصفر ، وهو يذوب أيضاً في ثاني كبريتيد الكربون ، وينصهر عند تسخينه سريعاً عند ١١٩,٢٥° س . وبعد الكبريت المنشوري صورة غير ثابتة للكبريت ، فهو يتحول بمرور الوقت إلى الصورة المعينية .

وتعد درجة الحرارة ٩٦° س هي درجة الحرارة التي يحدث عندها تأصل انعكاسي بين الكبريت المعيني والكبريت المنشوري ، أي تحول كل واحد منهما إلى الآخر عند هذه الدرجة ؛ ولهذا فيه تسمى « نقطة انتقالية » "Transition Point" .

كبريت معيني $\xrightleftharpoons{96^\circ \text{س}}$ كبريت منشوري

ويطلق على هاتين الصورتين من الكبريت اسم «إنانتيومرات» "Enantiomers" نظراً لتحول كل منهما إلى الآخر ، وهي كلمة إغريقية تعني التحول الانعكاسي .

الكبريت الرقائقي والكبريت الصدفي :

الكبريت الرقائقي ، والكبريت الصدفي صورتان غير ثابتتين للكبريت ، ويمكن

الحصول على الكبريت الصدفي إذا أذيب الكبريت في البنزين ثم برد المحلول تبريداً سريعاً وهو ينصهر عند ١٠٦,٨° س . أما إذا انفصل الكبريت من محلوله في كبريتيد الأمونيوم الكحولي ، فإنه يكون على هيئة الكبريت الرقائقي ، ويتحول كل من الكبريت الصدفي والكبريت الرقائقي بمرور الوقت إلى صورة الكبريت الثابتة وهي الكبريت المعيني .

الكبريت اللدن Plastic Sulphur:

عند تسخين الكبريت فوق درجة الانصهار فإن السائل الناتج يكون خفيفاً ورائقاً ، وعند رفع درجة الحرارة إلى ١٦٠° س يتحول السائل إلى سائل كثيف ولزج ، وعند درجة ٢٠٠° س تقريباً يتلون السائل بلون قاتم وتقل كثافته ويصبح فاتح اللون ورائقاً مرة أخرى قبل الوصول إلى درجة الغليان .

وعند درجة الغليان يتحول الكبريت إلى أبخرة حمراء قاتمة ثم يتغير لون هذه الأبخرة إلى الأصفر بزيادة درجة الحرارة مما يدل على أن عدد ذرات الكبريت في الجزيء يتغير من S_8 إلى S_2 بزيادة درجة حرارة البخار .

وعند صب السائل الكثيف واللزج الناتج من تسخين الكبريت عند ١٦٨° س ، يتحول الكبريت إلى كتلة ليفية مرنة يطلق عليها اسم الكبريت المطاط أو الكبريت اللدن . وعند ترك هذا النوع من الكبريت عدة أيام يتحول إلى مادة صلبة يذوب جزء منها في ثاني كبريتيد الكربون ويتبقى جزء آخر منها غير ذائب ، مما يدل على أن هذا النوع من الكبريت يتكون من خليط من الكبريت الذائب ويتكون جزيؤه من ذرتين فقط ، ومن بعض الكبريت غير الذائب الذي يتكون جزيؤه من ثماني ذرات من الكبريت S_8 ، وقد اتضح أن هذا حقيقي من دراسة تجارب الانخفاض في درجة التجمد .

الكبريت الغرواني Colloidal Sulphur:

يمكن الحصول على الكبريت في صورة جسيمات صغيرة تنتشر في الماء على هيئة كبريت غرواني ، ويتكون هذا النوع من الكبريت عند أكسدة كبريتيد الأمونيوم ، أو عند صب محلول مشبع من الكبريت في الكحول في كمية من الماء البارد . ويمكن أن يتكون الكبريت الغرواني كذلك عند تحميض محلول الثيوكبريتات بحمض مخفف ، أو بتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع محلول كبريتيد ألهدروجين في الماء .

الخواص الكيميائية للكبريت :

يتحد الكبريت ببعض العناصر الأخرى ، ولكن أهم مركباته هي كبريتيد الهيدروجين الناتج من اتحاده بالهيدروجين ، وبعض الأكاسيد الناتجة من اتحاده بالأكسجين ، مثل ثاني أكسيد الكبريت ، وثالث أكسيد الكبريت والأحماض الأكسجينية الناتجة من ذوبان

هذه الأكاسيد في الماء ، مثل حمض الكبريتوز ، وحمض الكبريتيك وغيرهما .

كبريتيد الهيدروجين :Hydrogen Sulphide

يحضر غاز كبريتيد الهيدروجين عادة بتفاعل الأحماض المخففة مع الكبريتيدات مثل كبريتيد الحديدوز .



ويمكن الحصول على كبريتيد الحديدوز بصهر الحديد والكبريت معاً



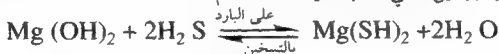
كذلك يمكن تحضير كبريتيد الهيدروجين بتفاعل حمض الهيدروكلوريك المخفف مع كبريتيد الأنثيمون



أو بتأثير الماء في كبريتيد الألومنيوم الذي ينحل إلى هيدروكسيد الألومنيوم مطلقاً غاز كبريتيد الهيدروجين



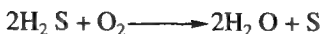
والغاز الناتج من تفاعل الحمض مع كبريتيد الحديدوز لا يكون نقياً ، بل عادة ما يكون مختلطاً ببعض الشوائب مثل الهيدروجين أو بعض مركبات الهيدروجين مع الكربون (هيدروكربونات) أو مع الزرنيخ (الأرسين) ، ويمكن تنقيته بامرار الغاز فوق عجينة من هيدروكسيد المغنسيوم لتكوين كبريتيد المغنسيوم ، الذي يمكن إطلاق كبريتيد الهيدروجين النقي منه بتسخينه عند ٧٠ م .



ويمكن جمع الغاز فوق الماء المشبع به ، أو فوق الزئبق .

وكبريتيد الهيدروجين غاز لا لون له في درجات الحرارة العادية ، له رائحة غير مستساغة تشبه رائحة البيض الفاسد ، وهو يتحول إلى سائل لا لون له تحت ضغط ١٧ جو عند ١٨ س ، ولكنه يسيل تحت الضغط الجوي المعتاد عند - ٦٠ س ، ويتحول إلى مادة جامدة عديمة اللون عند - ٨٣ س .

ويشتعل غاز كبريتيد الهيدروجين في الهواء مكوناً بخار الماء وغاز ثاني أكسيد الكبريت ، ونظراً لأن الهيدروجين أكثر قابلية للاشتعال من الكبريت ، فإن ناتج هذا الاحتراق يحتوي أيضاً على بعض الكبريت خاصة عند عدم وجود ما يكفي من الأكسجين .



أما إذا توافر القدر الكافي من الأكسجين فإن التأكسد يكون كاملاً .



ويذوب كبريتيد الهيدروجين بسهولة في الماء حيث يذيب الحجم الواحد من الماء نحو ٤,٧ حجماً من الغاز عند درجة الصفر ، والمحلول الناتج حمضي التأثير ، ويمكن طرد الغاز منه بالغليان .

ويسلك محلول الغاز في الماء مسلك الحمض ثنائي القاعدية ، فهو يتفاعل مع القلويات مكوناً كبريتيدات وهيدروكبريتيدات .



كذلك يسلك كبريتيد الهيدروجين مسلك بعض عوامل الاختزال ، فهو سريعاً ما يتفكك بالحرارة إلى الهيدروجين نظراً لصغر حرارة تكوينه من عناصره .



ويساعد الهيدروجين الناتج من هذا التفكك على اختزال كثير من المركبات ، فهو يختزل مثلاً حمض النتريك إلى ثاني أكسيد النتروجين ، ويختزل أيضاً حمض الكروميك في وجود حمض الهيدروكلوريك إلى كلوريد الكروم ، ويفصل الكبريت في كلتا الحالتين .



كذلك يختزل كبريتيد الهيدروجين حمض الكبريتيك إلى ثاني أكسيد الكبريت ، ولذلك لا يصلح هذا الحمض لتجفيف الغاز .



ويختزل أيضاً اليود إلى يوديد الهيدروجين كما يختزل ثاني أكسيد الكبريت إلى الكبريت .



ويستخدم كبريتيد الهيدروجين في عمليات التحليل الكيفي للأملاح ، وأغلب كبريتيدات الفلزات الثقيلة إما ملونة مثل كبريتيد الكادميوم الأصفر أو كبريتيد الأنثيمون البرتقالي اللون ، وإما سوداء مثل كبريتيد النحاس وكبريتيد الزئبق وهي لا تذوب في الماء . وبعض الكبريتيدات الأخرى بيضاء اللون مثل كبريتيد الزنك وكبريتيد المغنسيوم . كذلك فإن كبريتيدات الفلزات القلوية والقلويات الأرضية بيضاء اللون ، وهي تذوب في الماء . أما كبريتيدات الحديد والالومنيوم والكروم ، فهي غير ثابتة وسريعاً ما تنحل في وجود الماء .

ويمكن الحصول على بعض البولي كبريتيدات Polysulphides بصهر الكبريت مع كربونات البوتاسيوم ، ويظهر ناتج هذا التفاعل على هيئة كتلة بنية اللون تشبه الكبد؛ ولهذا أطلق عليها اسم « كبد الكبريت » "Liver of Sulphur".



ثنائي كبريتيد البوتاسيوم

وعند إضافة محلول من الكبريت في كبريتيد الصوديوم إلى محلول مخفف بارد (في الثلج) من حمض الهيدروكلوريك يتكون خليط من بولي كبريتيدات الهيدروجين على هيئة زيت أصفر . ويمكن تجزئة هذا الزيت بالتقطير التجزيئي إلى ثنائي كبريتيد الهيدروجين H_2S_2 وهو زيت أصفر يغلي عند 74°C ، وهو ينحل سريعاً في وجود القلويات ويتفاعل مع الألدهيدات مثل الأسيتالدهيد مكوناً مركبات متبلورة .



ويمكن أيضاً فصل ثلاثي كبريتيد الهيدروجين H_2S_3 من الزيت الأصفر السابق بالتقطير التجزيئي ، وهو زيت أصفر يغلي عند 79°C عند ضغط ٢ مم زئبق ، وهو سريع الانحلال بالضوء ويتحول تدريجياً إلى كبريتيد الهيدروجين والكبريت .



أكاسيد الكبريت وأحماضه الأكسجينية

أهم أكاسيد الكبريت هي :

ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ويسمى أيضاً بأنهدريد حمض الكبريتوز .

وثالث أكسيد الكبريت SO_3 ويسمى أيضاً بأنهدريد حمض الكبريتيك .

ثاني أكسيد الكبريت :

يحضر ثاني أكسيد الكبريت بعدة طرق أهمها ما يلي :

١ - بحرق الكبريت في الهواء : ويتكون في هذا التفاعل قدر صغير من غاز ثالث أكسيد الكبريت



٢ - بحرق الكبريتيدات في الهواء : وتستخدم هذه الطريقة صناعياً لإنتاج غاز ثاني أكسيد الكبريت خاصة في صناعة حمض الكبريتيك ، وعادة ما يستعمل بيريت الحديد (كبريتيد الحديد) في هذا التفاعل .



ويحتوي الغاز الناتج بهذه الطريقة على بعض الشوائب مثل أكسيد الزرنيخ As_4O_6 وعلى كمية صغيرة من ثالث أكسيد الكبريت وكثير من الغبار ، ولذلك ينقي الغاز بإمراره في أبراج خاصة . ويمكن استخدام كبريتيدات أخرى ، إذا توافرت في هذا التفاعل مثل كبريتيد الزنك ZnS .

٣ - باختزال حمض الكبريتيك : ويمكن استخدام الكربون لهذا الغرض ، وهي الطريقة التي استخدمها « بريستلي » "Priestley" عام ١٧٧٤ لتحضير هذا الغاز . ويتكون في هذا التفاعل غاز ثاني أكسيد الكربون .



ويمكن أيضاً استخدام فلز النحاس لاختزال الحمض كما يلي :



الخواص الفيزيائية لثاني أكسيد الكبريت :

ثاني أكسيد الكبريت غاز لا لون له ، ذو رائحة نفاذة ، يمكن إسالته بالضغط

(٣جو) عند ١٨° س ، إلى سائل يغلي عند - ١٠° س تحت الضغط الجوي المعتاد ، ويتحول إلى مادة جامدة عند تبريده إلى - ٧٣° س، ويستخدم ثاني أكسيد الكبريت السائل مذيئاً لكثير من الأملاح ، والمحاليل الناتجة بهذا الأسلوب توصل التيار الكهربائي .

وثاني أكسيد الكبريت سهل الذوبان في الماء ، فيذيب الحجم الواحد من الماء نحو ٨٠ حجماً من الغاز عند درجة الصفر ، ولكن يمكن طرد الغاز من هذا المحلول برفع درجة الحرارة إلى درجة الغليان .

الخواص الكيميائية لثاني أكسيد الكبريت :

١ - يعرف المحلول الناتج من إذابة ثاني أكسيد الكبريت في الماء باسم حمض الكبريتوز .



وهو حمض ضعيف، ويسلك مسلك الأحماض ثنائية القاعدية، فهو يتفاعل مع القلويات مكوناً نوعين من الأملاح هي الكبريتيتات "Sulphites"، والبيكبريتيتات "Bisulphites".



كبريتيت الصوديوم



بيكبريتيت الصوديوم

ويتكون في هذا التفاعل الأخير ملح ميتا بيكبريتيت الصوديوم "Sodium meta-bisulphite"، وهو ملح الحمض الافتراضي حمض الميتا كبريتوز $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

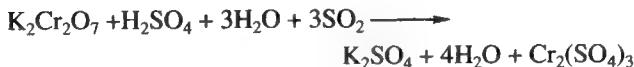


وأهم أملاح الكبريتيت هو كبريتيت الكالسيوم CaSO_3 الذي يحضر . بتفاعل غاز ثاني أكسيد الكبريت مع ماء الجير، ويستخدم في تفتيت ألياف الخشب في صناعة لب الورق .

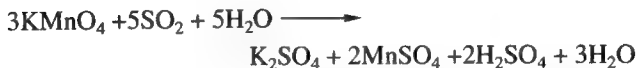
٢ - يعد ثاني أكسيد الكبريت عامل اختزال في كثير من التفاعلات ، وهو لا يتفاعل بسهولة مع الأكسجين ، ولكنه يفعل ذلك في وجود الماء أو في وجود القلويات ، وبذلك تسهل أكسدته ويعد عامل اختزال تحت هذه الظروف . ومثال ذلك اختزال ثاني أكسيد الكبريت لكلوريد الحديديك وتحويله إلى كلوريد الحديدوز .



وكذلك اختزال محلول ثاني كرومات البوتاسيوم المحمض بحمض الكبريتيك إلى كبريتات الكروم .



وهو يختزل أيضاً برمجنات البوتاسيوم المحمضة إلى كبريتات المنجنيز :



ويستخدم تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم السابق في الكشف عن غاز ثاني أكسيد الكبريت، فهو يحول اللون الأصفر لورقة مبللة بمحلول ثاني كرومات البوتاسيوم ، إلى اللون الأخضر لكبريتات الكروم .

ويختزل ثاني أكسيد الكبريت كثيراً من المواد الملونة ، ولهذا فهو يستخدم أحياناً في عمليات قصر الألوان بدلاً من مسحوق قصر الألوان الذي قد يتلف بعض المواد مثل القش أو الإسفنج وغيرها .

٣ - غاز ثاني أكسيد الكبريت له بعض الخواص المؤكسدة بجانب قدرته على الاختزال ومثال ذلك أكسده لغاز كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت



وأيضاً أكسده لكلوريد الحديدوز في وجود حمض الهيدروكلوريك وتحويله إلى كلوريد حديدك .



٤ - الاتحاد بالفلزات وبالأكاسيد : بالرغم من أن تكافؤ الكبريت في ثاني أكسيد الكبريت يعد كاملاً ، إلا أن جزءاً صغيراً من هذا التكافؤ يظل متوفراً للاتحاد ، وبذلك يمكن لثاني أكسيد الكبريت أن يتحد ببعض المركبات الأخرى مثل اتحاده مع الماء لتكوين حمض الكبريتوز .



أو اتحاده ببعض فوق الأكاسيد لتكوين الكبريتات



وكذلك اتحاده المباشر مع بعض الفلزات مثل الزنك



٥ - الاتحاد بالهالوجينات : متحد ثاني أكسيد الكبريت بالهالوجينات مثل الكلور في

وجود ضوء الشمس ، أو في وجود عامل مساعد مثل الفحم المنشط ، مكونًا كلوريد
السلفوريل Sulphuryl chloride



كلوريد السلفوريل

وكلوريد السلفوريل سائل لا لون له يغلي عند ٧٠° م ، ويتفكك في وجود الماء
مكونًا حمض الكبريتيك وحمض الهيدروكلوريك .



ويتفاعل أيضًا ثاني أكسيد الكبريت مع خامس كلوريد الفوسفور مكونًا كلوريد
الثيونيل حيث تحل ذرتا كلور محل ذرة أكسجين واحدة في جزيء ثاني أكسيد الكبريت



كلوريد الثيونيل

وكلوريد الثيونيل سائل لا لون له ، يدخن في الهواء ويغلي عند ٧٩° م ، وينحل
في وجود الماء إلى حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتوز



تحضير ثالث أكسيد الكبريت SO_3 وحمض الكبريتيك H_2SO_4 :

يحضر ثالث أكسيد الكبريت بالتفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين ، ولكن
التفاعل بينهما لا يتم وحده ، فيمكن ترك الغازين الجافين معًا عدة أيام دون أن
يتفاعلا . ويحتاج إتمام التفاعل بينهما إلى عامل مساعد مثل أكاسيد النتروجين في
طريقة الغرف الرصاصية أو البلاطين أو أكسيد الفناديوم كما في طريقة التماس .

طريقة الغرف الرصاصية Lead Chamber Process:

استخدمت هذه الطريقة لتحضير ثالث أكسيد الكبريت وحمض الكبريتيك في القرن الثامن عشر ، ويتم التفاعل في هذه الطريقة بين ثاني أكسيد الكبريت وأكسجين الهواء في وجود عامل مساعد هو أبخرة حمض النتريك أو أكاسيد النتروجين . ويحدث التفاعل بينها في غرف كبيرة من الخشب المبطن بالواح من الرصاص الذي تتكون على سطحه طبقة رقيقة من كبريتات الرصاص تمنعه من التآكل بواسطة الحمض أو الغازات ، ولهذا سميت الطريقة بطريقة الغرف الرصاصية .

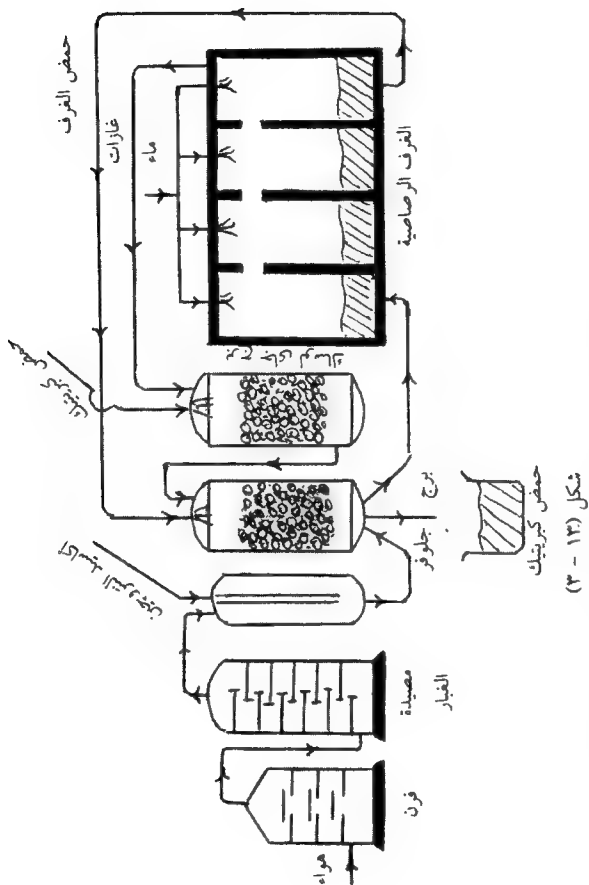
ويتم الحصول على غاز ثاني أكسيد الكبريت إما بحرق الكبريت وإما بحرق بيريت الحديد في الهواء في فرن خاص . والسبب في تفضيل بيريت الحديد على كبريتيدات الفلزات الأخرى هو أنه يحتوي على كمية زائدة من الكبريت بالإضافة إلى أنه يستمر في الاشتعال مادام هناك تيار كاف من الهواء



كذلك يتم الحصول على أكاسيد النتروجين إما بإمرار الهواء فوق أحواض تحتوي على حمض النتريك ، وإما بأكسدة النشادر بالهواء فوق شبكة من البلاتين ، ولا يحتاج التفاعل إلا لكميات صغيرة من أكاسيد النتروجين لأنها تعمل كعامل مساعد في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت .

وتبدأ العملية بإمرار خليط الهواء الساخن وثاني أكسيد الكبريت في مصيدة خاصة ، ثم يرفع هذا الخليط في برج خاص لخلطه بأكاسيد النتروجين ويدخل بعد ذلك في برج مملوء بقطع من السيراميك يعرف باسم « برج جلوفر » "Glover Tower" يسقط من قمته رذاذ من حمض الكبريتيك الوارد من الغرف الرصاصية ويعرف باسم « حمض الغرف » ، كما يتساقط من قمته أيضاً رذاذ من حمض الكبريتيك المحمل بأكاسيد النتروجين ، والوارد من برج آخر يعرف باسم « برج جاي لوساك » "Guy Lusac Tower" وبذلك تخرج الغازات التي تتكون من خليط من الهواء وثاني أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين وبعض بخار الحمض ، من قاع برج جلوفر متجهة إلى الغرف الرصاصية حيث تتم أكسدة ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت .

ويؤدي رذاذ الماء المتساقط من قمة الغرف إلى إذابة ما يتكون من ثالث أكسيد الكبريت ، وبذلك يتجمع في قاعها ما يعرف بـحمض الغرف ، على حين تعاد بقية الغازات إلى برج جاي لوساك المشحون بقطع صغيرة من فحم الكوك لتقابل رذاذاً من حمض الكبريتيك المخفف إلى حد ما ولا يزيد تركيزه على ٨٠٪ ، ويقوم هذا بامتصاص أكاسيد النتروجين مكوناً ما يعرف باسم حمض نتروزوكبريتيك NO.HSO₄ ، ويعيدها إلى قمة برج جلوفر مرة أخرى (شكل ١٣ - ٣) .



تحضير حمض الكيرتيك صناعياً بطريقة الغرف الرصاصية

ويتضح من ذلك أن برج جاي لوساك مهمته الأصلية هي الحفاظ على أكاسيد التروجين وإعادتها إلى دورة الغازات ، أما برج جلوفر فهو يعيد هذه الأكاسيد إلى الغرف الرصاصية بعد أن يخفض درجة حرارتها إلى نحو ٥٠ س، بالإضافة إلى أنه يساعد على تركيز حمض الغرف الذي يتجمع في قاعه ويسحب منه كل فترة .

والحمض الناتج بهذه الطريقة يحتوي عادة على بعض الشوائب مثل كبريتات الرصاص وآثار من الزرنيخ وبعض أكاسيد التروجين .

ومن المعتقد أن حمض التريك أو أكاسيد التروجين تؤكد ثاني أكسيد الكبريت طبقاً للمعادلات التالية :



ثم يتأكسد أكسيد التريك مرة أخرى بأكسجين الهواء :



ويتكرر التفاعل مرة أخرى كما سبق .

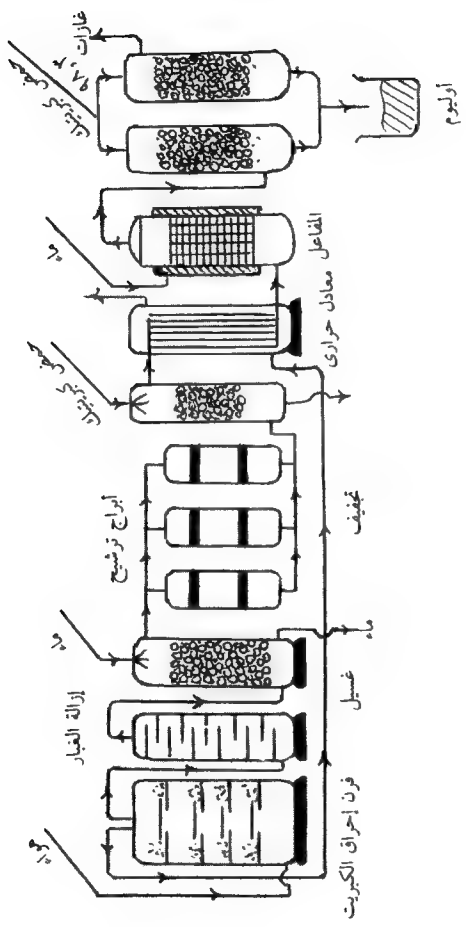
وتدل هذه التفاعلات على أن أكاسيد التروجين تقوم بدور العامل المساعد فقط ويطلق عليها اسم « حاملة الأكسجين » "Oxygen Carrier".

طريقة التماس : Contact Process

استخدمت هذه الطريقة منذ مدة في تحضير ثالث أكسيد الكبريت وهي أحدث من طريقة الغرف الرصاصية ، وكان الحافز المستخدم هو فلز البلاتين المعجزاً تجزئاً دقيقاً والمرسب على الاسبتوس ، وأطلق عليها اسم « طريقة باديشه » "Badische Process" ، أو المرسب على كبريتات المغنسيوم اللامائية وأطلق عليها اسم « طريقة جريللو "Grillo Process" . ويستخدم حالياً أكسيد الفناديوم V_2O_5 بكفاءة عالية لتحضير حمض الكبريتيك بطريقة التماس ، ويصنع أكسيد الفناديوم على هيئة أقراص صغيرة يملأ بها برج التفاعل الذي يمرر فيه خليط من الهواء الجاف وثاني أكسيد الكبريت (شكل ١٣ - ٤).

وقد لوحظ أن أكسيد الفناديوم يفقد فعاليته بعد مدة قصيرة من الاستعمال ، ويصاب بما يعرف باسم « تسمم الحافز » "Catalyst Poisoning" وتبين أن السبب في ذلك هو وجود بعض الشوائب في غاز ثاني أكسيد الكبريت الناتج من إحراق بيريت الحدي، مثل أكسيد الزرنيخوز As_2O_3 ، ولذلك يمرر خليط الهواء الساخن وغاز ثاني

تخضير حمض الكبريتيك صناعيا بطريقة التماس
شكل (١٣ - ٤)



أكسيد الكبريت في أبراج خاصة لإزالة الغبار، ثم يغسل الخليط الغازي بالماء ويمرر في مرشحات خاصة ثم يجفف بواسطة حمض الكبريتيك ، ويدفع بعد ذلك إلى برج التفاعل بعد ضبط درجة حرارته بواسطة مبادل حراري .

ونظراً لأن تفاعل ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين تفاعل متزن كما في المعادلة التالية :



فإن زيادة كمية الأكسجين (الهواء) تساعد على دفع التفاعل الطردي وتؤدي إلى زيادة تكوين ثالث أكسيد الكبريت ، وعادة ما تكون نسب مكونات الخليط الغازي الذي يدخل برج التفاعل في الطريقة الصناعية كما يلي :

٧٪ من غاز ثاني أكسيد الكبريت الجاف .

١٠٪ من غاز الأكسجين .

٨٣٪ من غاز النتروجين (وهو من مكونات الهواء) .

وبذلك تصل نسبة غاز الأكسجين المستخدم إلى نحو ثلاثة أمثال الكمية التي يتطلبها تفاعل الأكسدة .

وتؤثر درجة الحرارة أيضاً على سير التفاعل ، حيث إن التفاعل بين ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين تفاعل طارد للحرارة



ولهذا فإن زيادة درجة الحرارة عن حد معين تؤدي إلى تفكك ثالث أكسيد الكبريت الناتج ، ومثال ذلك أنه عند درجة حرارة ٤٣٤°س تصل نسبة التحول إلى ثالث أكسيد الكبريت نحو ٩٩٪ ، أما عند ٦٤٠°س فلا تزيد نسبة تكوين ثالث أكسيد الكبريت على ٦٠٪ ، ولهذا السبب يجب رفع درجة حرارة الغازات الداخلة إلى برج التفاعل إلى ٤٠٠°س، رغم أن التفاعل يبدأ فعلاً عند ٣٠٠°س .

وفي الطريقة الصناعية يجفف خليط الهواء وثاني أكسيد الكبريت أولاً في أبراج مملوءة بقطع من الكوارتز ويتساقط من قمته حمض كبريتيك متوسط القوة ، ثم ترتفع درجة حرارة الخليط الغازي في المبادل الحراري بواسطة الحرارة الناتجة من فرق حرق البيريت حتى تصل درجة حرارتها إلى نحو ٤٠٠°س ، وتدفع بعد ذلك في برج التفاعل . وترتفع درجة الحرارة في برج التفاعل إلى نحو ٥٥٠°س ولذلك يلزم تبريد المفاعل من الخارج بإمرار الغازات الداخلة إليه حول سطحه الخارجي مما يساعد على خفض درجة حرارته ويساعد أيضاً على رفع درجة حرارة هذه الغازات إذا لم تكن عملية التبادل الحراري عالية الكفاءة . ويمكن أيضاً تبريد المفاعل بتيار من الماء .

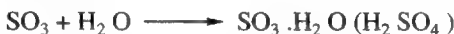
وحمض الكبريتيك المحضر بطريقة التماس يكون عادة على درجة عالية من النقاء ، أما حمض الكبريتيك المحضر بطريقة الغرف الرصاصية فهو يحتوي على بعض الشوائب مثل كبريتات الرصاص ، وأكاسيد التروجين والزرنيخ .

ويمكن التخلص من الزرنيخ بترسيبه على هيئة كبريتيد بإمرار كبريتيد الهيدروجين في الحمض المخفف ، ثم تقطير الحمض في وجود قليل من كبريتات الأمونيوم فتتحول أكاسيد التروجين إلى غاز التروجين على حين تبقى كبريتات الرصاص في إناء التقطير .

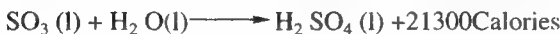


ولا يمكن تركيز الحمض المخفف بالتقطير إلى أكثر من ٩٨,٣٣٪ ويغلي هذا الحمض عند ٣٣٠°س ، أما الحمض التجاري فلا يزيد تركيزه على ٩٥٪ على وجه التقريب .

ويتصف حمض الكبريتيك بشراسته للماء ، ولهذا فهو يستعمل في تجفيف كثير من الغازات التي لا تتفاعل معه ، أما حمض الكبريتيك الذي يصل تركيزه إلى ١٠٠٪ فهو إما يحضر من غاز ثالث أكسيد الكبريت مع قدر محسوب مع الماء لتكوين ما يعرف بأحادي الهدرات .



وهي تعرف باسم حمض الكبريتيك اللامائي (١٠٠٪) وتنصهر عند ١٠,٤°س . والتفاعل بين ثالث أكسيد الكبريت والماء تفاعل طارد للحرارة



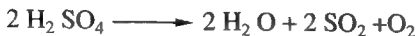
ويضاف إلى ذلك قدر آخر من الحرارة يصل إلى نحو ١٨٠٠٠ سعر عند تخفيف الحمض الناتج بالماء ، وبذلك تصل درجة الحرارة المنطلقة عند التفاعل بين ثالث أكسيد الكبريت والماء لتكوين الحمض المخفف إلى نحو ٣٠٠٠٠ من السعرات .

ويمكن أيضاً تحضير حمض الكبريتيك اللامائي بخلط الحمض التجاري مع حمض الأوليوم المحتوي على زيادة من ثالث أكسيد الكبريت لامتصاص ما بالحمض التجاري من الماء .

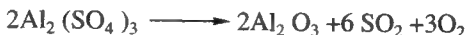
وحمض الكبريتيك حمض قوي ثنائي القاعدية، ويتصف بقدرته العالية على انتزاع عناصر الماء من بعض المركبات، فهو يحول السكر إلى الفحم في درجة الحرارة العادية .



وينحل حمض الكبريتيك المركز عند درجات الحرارة العالية إلى ثاني أكسيد الكبريت والأكسجين .



كما أن بعض أملاحه تتفكك بنفس الأسلوب عند تسخينها مثل كبريتات الألومنيوم .



وينحل بعضها الآخر إلى ثاني وثالث أكسيد الكبريت مثل كبريتات الحديدوز



ومع ذلك فإن بعض الكبريتات الأخرى لا تتأثر بالحرارة مثل كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ، وكبريتات المغنسيوم MgSO_4 ، وكبريتات الكالسيوم CaSO_4 .

أحماض فوق الكبريتيك Persulphuric Acids

أهم هذه الأحماض حمض أحادي فوق الكبريتيك $\text{H}_2 \text{SO}_5$ ، وحمض ثنائي فوق الكبريتيك $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_8$.

ويحضر حمض أحادي فوق الكبريتيك الذي يعرف أيضاً باسم «حمض كارو» "Caro's Acid"، بتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع فوق أكسيد الهيدروجين .



كما يمكن تحضيره بتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع حمض الكلوروسلفونيك .



ويطرد كلوريد الهيدروجين الناتج تحت ضغط مخفف فيبقى الحمض على هيئة بلورات لا لون لها تنصهر عند ٤٥ س .

وحمض كارو عامل مؤكسد قوى فهو يؤكسد الأنيلين إلى نيتروزوبنزين



كما تؤكسد أملاحه يوديد البوتاسيوم إلى اليود



وحمض أحادي فوق الكبريتيك حمض أحادي القاعدية؛ لأنه عند معادلته بالقلويات يكون أملاحاً هيدروجينية فقط كما يلي:



ويدل على ذلك أيضاً انحلال هذه الأملاح الهيدروجينية إلى الأكسجين والبيكربونات.



أما حمض ثنائي فوق الكبريتيك فيحضر أيضاً بتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع جزيئين من حمض الكلوروسلفونيك.

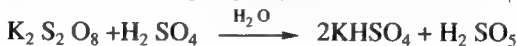


وبعد طرد كلوريد الهيدروجين يتبقى حمض ثنائي فوق الكبريتيك على هيئة بلورات لائون لها تنصهر عند ٦٠° س.

ومحلول الحمض في الماء سريع الانحلال وهو ينحل أولاً إلى حمض الكبريتيك وحمض أحادي فوق الكبريتيك الذي يتحول في نهاية الأمر إلى حمض الكبريتيك والأكسجين طبقاً للمعادلات التالية.



ويحدث نفس هذا التغير بالنسبة لمحاليل أملاح الحمض مثل فوق كبريتات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ فهي تتحول في وجود حمض الكبريتيك إلى بيكربونات البوتاسيوم ويتكون أيضاً حمض كارو الذي يعمل عامل أكسدة.



ولهذا تستعمل فوق كبريتات البوتاسيوم عامل أكسدة في كثير من التفاعلات. وتشبه الأحماض الفوقية فوق أكسيد الهيدروجين في بعض خواصه فهي تطلق اليود من يوديد البوتاسيوم كما أنها تؤكسد كبريتات الحديدوز إلى كبريتات الحديد.



حمض الثيوكبريتيك $H_2 S_2 O_3$ Thiosulphuric acid

حضر قديمًا بالتفاعل المباشر بين حمض الكبريتوز والكبريت ولكنه حمض غير ثابت، وهو ينحل عند إطلاقه من أملاحه إلى الكبريت، وثاني أكسيد الكبريت والماء.



وأهم أملاح هذا الحمض ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2 S_2 O_3$ ، وهي تستعمل في معايرة اليود.

أحماض الثيونيك Thionic Acids

هناك أكثر من نسوع من أحماض الثيونيك، وأهمها حمض ثنائي الثيونيك $H_2 S_2 O_6$ Dithionic acid، وهو يحضر بأكسدة حمض الكبريتوز بيرمنجنات البوتاسيوم.



ويمكن تحضير الحمض بتفاعل ملح الباريومي مع حمض الكبريتيك، ثم تركيز الحمض الناتج تحت ضغط مخلخل، ولكن التركيزات العالية من الحمض سريعًا ما تنحل إلى حمض الكبريتيك وثاني أكسيد الكبريت



وهناك أحماض ثيونيك أخرى مثل حمض ثلاثي الثيونيك $H_2 S_3 O_6$ وحمض رباعي الثيونيك $H_2 S_4 O_6$ ، وحمض خماسي الثيونيك $H_2 S_5 O_6$ ، وحمض سداسي الثيونيك $H_2 S_6 O_6$ ، وهي جميعًا أحماض غير ثابتة وتنحل إلى حمض الكبريتيك وحمض الكبريتوز والكبريت.

ويتكون الملح الصوديومي لحمض رباعي الثيونيك، وهو رباعي ثيونات الصوديوم $Na_2 S_4 O_6$ بتفاعل اليود مع ثيوكبريتات الصوديوم.



مركبات الكبريت مع الهالوجينات:

تقل قابلية الكبريت للاتحاد بالهالوجينات من الفلور إلى اليود فهو يكون مع الفلور عدة مركبات مثل أحادي فلوريد الكبريت $S_2 F_2$ ، ورباعي فلوريد الكبريت SF_4 ، وسداسي فلوريد الكبريت SF_6 ، ويكون مع الكلور أحادي كلوريد الكبريت $S_2 Cl_2$

وثنائي كلوريد الكبريت SCl_2 ، أما مع البروم فهو يكون مركبًا واحدًا هو أحادي بروميد الكبريت $\text{S}_2 \text{Br}_2$ ، على حين لا يتحد الكبريت باليود .

سداسي فلوريد الكبريت SF_6

يتكون بالاتحاد المباشر بين الفلور والكبريت ، وهو عبارة عن غاز لا لون له ولا رائحة ، ويمكن أن يتحول بالتبريد إلى مسحوق أبيض يتسامى إلى الغاز مرة أخرى عند $63,8^\circ \text{C}$ س وهو مركب ثابت .

أحادي كلوريد الكبريت $\text{S}_2 \text{Cl}_2$

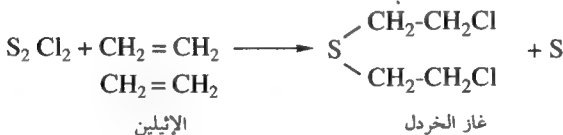
يحضر بإمرار غاز الكلور فوق الكبريت



وهو سائل أصفر اللون يغلي عند 138°C س ويتحول إلى مادة صلبة عند تبريده إلى -80°C م . وهو يعد أكثر مركبات الكلور مع الكبريت ثباتًا ، ولكنه ينحل ببطء في وجود الماء إلى حمض الكبريتوز والكبريت وكلوريد الهيدروجين .



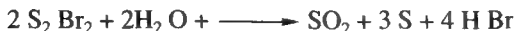
ويستخدم أحادي كلوريد الكبريت في إذابة الكبريت في عملية فلكنة المطاط كما أنه يستخدم في تحضير غاز الخردل من الإثيلين



أحادي بروميد الكبريت $\text{S}_2 \text{Br}_2$

يتكون بالاتحاد المباشر بين البروم والكبريت ، وهو سائل أحمر اللون يغلي عند 56°C س تحت ضغط $0,2$ مم زئبق ، ولكنه يغلي مع بعض الانحلال الجزئي عند 210°C س تحت الضغط الجوي المعتاد .

وينحل أحادي بروميد الكبريت في وجود الماء إلى حمض الهيدروبروميك والكبريت وثاني أكسيد الكبريت .



السليوم (Se) Selenium والتلوروم (Te) Tellurium

يتشابه كل من السليوم والتلوروم مع الكبريت بنفس الطريقة التي تشابه بها أفراد مجموعة الهالوجينات . وتظهر أفراد المجموعة السادسة في الجدول الدوري بعض التدرج في خواصها ، فعلى حين يعد أول وثاني أفراد هذه المجموعة من اللافلزات ، فإن التلوروم له مظهر الفلزات وبعض مميزاتها وهو يشبه الزنك إلى حد ما . أما السليوم فهو يشغل مكاناً متوسطاً بين الكبريت والتلوروم فهو يبدو في صورتين إحداهما صورة فلزية ، والأخرى صورة لا فلزية .

ويوجد كل من السليوم والتلوروم في قشرة الأرض بنسبة تقل كثيراً عن نسبة وجود الكبريت فيها ، ويغلب وجودهما على هيئة سلييدات وتلوريدات لبعض الفلزات وهي تشبه الكبريتيدات ، ومن أمثلتها سلييد الرصاص $PbSe$ ، وسلييد النحاس Cu_2Se ، وسلييد الفضة Ag_2Se ، وتلوريد الذهب $AuTe_2$ ، وتوجد أحياناً مختلطة بخامات الكبريتيدات كما في بيريت الحديد وبيريت النحاس .

السليوم

وقد اكتشف السليوم عام ١٨١٧ بواسطة « برزيلوس » في الغبار الأحمر المتصاعد مع الغازات في أثناء صناعة حمض الكبريتيك ، وفصل منه بأكسدة هذا الغبار بحمض التريك إلى حمض السليك H_2SeO_4 .

الخواص الفيزيائية للسليوم:

السليوم لافلز عدده الذري ٣٤ ، ووزنه الذري ٧٨,٩٦ ، ويوجد السليوم في صورتين تأصيليتين ، تعرف إحداهما باسم السليوم الفلزي ، وهي الصورة الثابتة ، وتتكون بتسخين السليوم إلى درجة حرارة أقل قليلاً من درجة انصهاره ، وهي تنصهر عند ٢١٧ س وتصل كثافتها إلى ٤,٨ جم/سم^٣ ، وعند تسخين هذه الصورة في أنبوبة مقفلة ، تتسامي إلى بلورات سوداء اللون . ويتصف السليوم الفلزي بأنه موصل للكهرباء . وتقل مقاومته للتيار عند تعريضه للضوء ، ولهذا استخدم كثيراً في صنع بعض الخلايا الضوئية .

أما الصورة اللافلزية للسليوم فيتم الحصول عليها عند السماح للسليوم المرسب بالتماس مع مذيب مثل الكحول أو البنزين ، فيتحول السليوم إلى بلورات حمراء من السليوم اللافلزي الذي يطلق عليه أحياناً اسم السليوم القابل للذوبان .

وينصهر السليسيوم اللافلزي عند ١٧٠°س ولكنه سريعاً ما يتحول إلى السليسيوم الفلزي عند ٢١٧°س . ويمكن الحصول على السليسيوم الفلزي بترسيبه في المحاليل المخففة مثله في ذلك مثل الكبريت .

الخواص الكيميائية للسليسيوم :

السليسيوم أقل ميلاً للتفاعل من الكبريت خاصة بالنسبة للأكسجين والهيدروجين . ومع ذلك فإن ميل السليسيوم للتفاعل مع الهالوجينات يزيد على ميل الكبريت لها .

١ - التفاعل مع الهيدروجين :

سليينيد الهيدروجين : $H_2 Se_2$

غاز ذو رائحة كريهة يتحول إلى سائل عند تبريده إلى - ٤٢°س ، ويتحول إلى مادة صلبة عند - ٦٤°س ، وهو يذوب في الماء معطياً محلولاً حمضي التأثير ، ويتفاعل مع محاليل أملاح الفلزات مكوناً سليينيدات تشبه الكبريتيدات .

ويحضر سليينيد الهيدروجين بتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع سليينيد الحديدوز أو بتفاعل سليينيد الألومنيوم مع الماء .



٢ - التأكسد (أكسيد السليسيوم)

يحترق السليسيوم في الهواء بلهب أزرق مكوناً أكسيد السليسيوم (ثاني أكسيد السليسيوم SeO_2) .



وثاني أكسيد السليسيوم يتكون على هيئة بلورات أبرية لا لون لها تتسامى عند ٣٠٠°س . وهو يعطي حمض السلينيوز "selenious acid" $H_2 Se O_3$ عند ذوبانه في الماء ، ويتبلور هذا الحمض ثنائي القاعدية من محاليله على هيئة منشورات لا لون لها ولكنها تنحل إلى أكسيد السليسيوم والماء عند تسخينها : ويمكن تحضير هذا الحمض بأكسدة السليسيوم بواسطة حمض النتريك .

ويمكن أكسدة السليسيوم بيرمنجنات البوتاسيوم إلى حمض السلينيك "Selenic acid" وهو يشبه حمض الكبريتيك ويكون بعض السليينات التي تشبه الكبريتات .

٣ - التفاعل مع الهالوجينات :

يتفاعل السليسيوم مباشرة مع الهالوجينات ومن أمثلة مركبات السليوم مع الهالوجينات

سداسي فلوريد السيلينيوم SeF_6 ورباعي كلوريد السيلينيوم SeCl_4 ، ورباعي بروميد السيلينيوم SeBr_4 .

وهو يختلف عن الكبريت في أنه يكون مع اليود أحادي يوديد السيلينيوم Se_2I_2 ورباعي يوديد السيلينيوم SeI_4 .

ويتفاعل رباعي كلوريد السيلينيوم مع ثاني أكسيد السيلينيوم مكوناً كلوريد السيلينيل ، وهو يقابل كلوريد الثيونيل في حالة الكبريت



التلوريوم (Te)

عرف التلوريوم منذ زمن طويل قبل أن يؤكد العالم « كلابروث » "Klaproth" وجود هذا العنصر عام ١٧٩٨ ، وأطلق عليه اسم التلوريوم ، وهي كلمة مشتقة من اللغة اللاتينية وتعني الأرض .

ويفصل التلوريوم من خامات البزموت وهي تلوريد البزموت Bi_2Te_3 بمعاملتها بكاربونات الصوديوم لتحويلها إلى تلوريد الصوديوم Na_2Te ، الذي ينفصل منه التلوريوم عند تركه في الهواء على هيئة مسحوق رمادي اللون.

الخواص الفيزيائية للتلوريوم :

التلوريوم عنصر عدده الذري ٥٢ ، ووزنه الذري ١٢٧.٦ ، ويوجد التلوريوم على هيئة صورة فلزية لها لمعة خاصة تشبه الزنك في بعض خواصه ، وهي تنصهر عند ٤٥٢°س وتغلي عند ١٣٩٠°س ويمكن الحصول على التلوريوم في صورة غير متبلورة عند ترسيبه من المحاليل ، كما أمكن الحصول على محاليل غروانية منه لها لون أزرق أو بني .

الخواص الكيميائية للتلوريوم :

رغم أن خواص التلوريوم الفيزيائية تشبه فلز الزنك ، فإن خواصه الكيميائية تشبه خواص اللافلزات مثل الزرنيخ .

١ - التفاعل مع الهيدروجين :

يتكون تلوريد الهيدروجين Hydrogen Telluride أو هيدريد التلوريوم كما يسمى أحياناً بتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع تلوريد المغنسيوم .

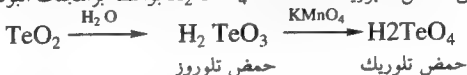


وتلوريد الهيدروجين سائل عند درجة الصفر ، ويتحول إلى مادة صلبة عند - ٤٠ °س ، وهو غاز في درجات الحرارة العادية ، ويتفكك في وجود الضوء أو في الهواء الرطب ويترسب منه التلوريوم .

٢ - التأكسد :

يشعل التلوريوم في الهواء مكوناً أكسيد التلوريوم TeO_2 يتكون هذا الأكسيد كذلك بأكسدة التلوريوم بحمض النتريك على هيئة بلورات لا لون لها ، وهو شحيح الذوبان في الماء ولا يكون معه محلولاً حمضياً يحول ورق عباد الشمس إلى اللون الأحمر .

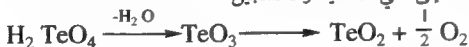
ويمكن تحضير بعض الأحماض من هذا الأكسيد مثل حمض التلوروز H_2TeO_3 و Tellurous acid بتخفيف محلول التلوريوم في حمض النتريك ويمكن أكسدة هذا الحمض إلى حمض التلوريك H_2TeO_4 بواسطة برمنجنات البوتاسيوم .



ويمكن الحصول على أملاح التلورات بصهر التلوريوم مع كربونات الصوديوم ونترات الصوديوم أو البوتاسيوم ، كما يمكن الحصول عليها بأكسدة تلوريت البوتاسيوم مثلاً بغاز الكلور أو بماء الكلور



وعند إحراق حمض التلوريك يتحول إلى ثالث أكسيد التلوريوم TeO_3 الذي قد ينحل بعد ذلك إلى ثاني الأكسيد والأكسجين



٣ - الاتحاد بالهالوجينات :

يتحد التلوريوم بالهالوجينات مباشرة فيكون مع الفلور رباعي وسداسي فلوريد التلوريوم TeF_6 , TeF_4 ، ويكون مع الكلور ثنائي ورباعي كلوريد التلوريوم TeCl_2 , TeCl_4 ، كما يتحد أيضاً بالبروم واليود TeI_4 , TeBr_4 , TeBr_2 .

٤ - الاتحاد بالكبريت :

لا يكون التلوريوم والكبريت محلولاً جامداً Solid solution ، ولكن يتحد التلوريوم بالكبريت مكوناً ثنائي كبريتيد التلوريوم TeS_2 ، وثلاثي كبريتيد التلوريوم TeS_3 .

البولونيوم (Po) Polonium

البولونيوم عنصر مشع عدده الذري ٨٤ ووزنه الذري ٢١٠ . وقد اكتشف عنصر البولونيوم بواسطة بيريوماري كوري عام ١٨٩٨ ، وتم فصله من البثبلند، وأطلق عليه اسم البولونيوم تكريمًا لماري كوري التي ولدت في بولندا .

ويوجد البولونيوم بكميات ضئيلة جدا في خامات اليورانيوم ، وهو يتميز بأن عمر النصف له قصير إلى حد كبير ، فهو لا يزيد على ١٣٦ يوماً فقط؛ ولذلك لا يتم الحصول عليه إلا بكميات ضئيلة ، ويتضح ذلك عند مقارنة فترة عمر النصف للراديوم التي تصل إلى نحو ١٦٠٠ عام .

ولا يمكن دراسة خواص البولونيوم الفيزيائية والكيميائية إلا بعد فصله مباشرة .

ويشبه البولونيوم في خواصه الكيميائية عنصر الثوريوم ، فيمكن ترسيبه على هيئة الكبريتيد في الوسط الحمضي ، كما يمكن ترسيبه وفصله عن البزموت على هيئة الترات القاعدية بإضافة الماء . ويمكن فصله عن البزموت الذي يوجد عادة مصاحباً له بغمس شريحة من الفضة في محلول كلوريدات الفلزين فيترسب البولونيوم على هذه الشريحة .

ويستخدم البولونيوم مصدراً للنيترونات في عمليات الطاقة النووية والإشعاع .

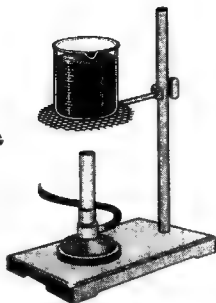


الباب الرابع عشر

عناصر المجموعة الخامسة

في الجدول الدوري

النتروجين. الفوسفور. الزرنيخ. الأنثيمون. البزموت



يقل التشابه بين أفراد هذه المجموعة إلى حد ما، خاصة بين أول أفراد هذه المجموعة، وهو النتروجين وهو لا فلز غازي، وبين آخر أفراد هذه المجموعة وهو البزموت، وهو عنصر فلزي . وتتدرج الخواص بين أفراد هذه المجموعة من الفوسفور، وهو لا فلز صلب، إلى الزرنيخ الذي ينتمي إلى مجموعة أشباه الفلزات ويتميز بأكاسيده المترددة، إلى الأنثيمون الذي تبدو فيه الصفات الفلزية أكثر من الزرنيخ، إلى البزموت الذي يتصف بصفات الفلزات، ومع ذلك نجد أن الخواص الكيميائية لهذه العناصر تختلف كثيراً عند الانتقال من عنصر إلى آخر، حتى أنه يمكن القول أنه لا توجد علاقة حقيقية حتى بين أي عنصرين متجاورين مثل النتروجين والفوسفور .

وتتشابه هذه العناصر في تكافؤها فهي إما ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ، ويحتوي المدار الخارجي في ذراتها على خمسة إلكترونات، كما يبين من الجدول التالي (١٤ - ١):

جدول (١٤ - ١)

العنصر	توزيع الإلكترونات في مدارات الذرات	العدد الذري
النتروجين	٥, ٢	٧
الفوسفور	٥, ٨, ٢	١٥
الزرنيخ	٥, ١٨, ٨, ٢	٣٣
الأنثيمون	٥, ١٨, ١٨, ٨, ٢	٥١
البزموت	٥, ١٨, ٣٢, ١٨, ٨, ٢	٨٣

التروجين Nitrogen (N₂)

يوجد التروجين في الهواء الجوي بنسبة ٧٨ ٪ بالحجم أو بنسبة ٧٥,٥ ٪ بالوزن ، وقد حضر العالم الفرنسي « لافوازييه » "Lavoisier" التروجين بامتصاص الأكسجين من الهواء وأطلق عليه كلمة «آزوت» "Azote" وهي كلمة مشتقة من اللغة الأخرقية وتعني « لا حياة » حيث أنه وجد أن هذا الغاز لا يمكن للكائنات الحية أن تعيش فيه .

ويوجد التروجين بنسبة ضئيلة في مياه البحار، وكذلك في قشرة الأرض ، ونظراً لاحتياج النباتات وغيرها من الكائنات الحية إلى هذا العنصر لتكون منه البروتينات فإن التروجين يضاف دائماً إلى التربة على هيئة بعض مركباته سهلة الذوبان في الماء مثل أملاح الأمونيوم أو الترات .

تحضير التروجين :

١ - من الهواء الجوي : يمكن تحضير التروجين بإمرار تيار بطيء من الهواء فوق فلز النحاس الساخن ، وبذلك يتفاعل أكسجين الهواء مع النحاس مكوناً الأكسيد ويتبقى غاز التروجين .

ويمكن تحضير التروجين بإسالة الهواء عند - ٢٠٠ °س وتحت الضغط ، ثم تقطير الهواء المسال حيث يتصاعد غاز التروجين أولاً (درجة غليانه - ١٩٦ °س) ثم يتلوه غاز الأكسجين (درجة غليانه - ١٨٣ °س) . والتروجين الناتج يحتوي على قليل من بعض الغازات الخاملة التي يمكن فصلها بإعادة تجزئته .

٢ - من مركبات التروجين : يحضر التروجين في حالة نقية بأكسدة الشادر بالأكسجين



أو بتفاعل بعض أملاح الأمونيوم مثل كبريتات الأمونيوم مع نترت البوتاسيوم بالتسخين ، وينحل نترت الأمونيوم الناتج بالحرارة إلى التروجين .



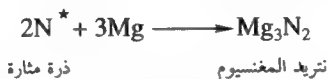
الخواص الفيزيائية للتروجين :

التروجين غاز لا لون له ولا رائحة ، عدده الذري ٧ ووزنه الذري ١٤,٠٠٦ ، يتحول إلى سائل بالتبريد يغلي عند - ١٩٦ °س ، يتجمد إلى مادة صلبة لا لون لها عند - ٢١٠ °س ، والتروجين شحيح الذوبان في الماء حيث يذوب فيه بنسبة ٢ ٪ فقط عند ٨ °س بالمقارنة بالأكسجين الذي يذوب في الماء بنسبة ٤ ٪ .

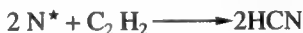
الخواص الكيميائية للتروجين :

التروجين غاز خامل لا يتفاعل مع أغلب الكواشف الكيميائية المعروفة في درجات الحرارة العادية . ويرجع هذا الخمول إلى الثبات الكبير للرابطة الكيميائية بين ذرتي التروجين في جزيء الغاز N_2 .

وعند تعريض الغاز تحت ضغط مخلخل إلى شرارة كهربائية يتحول نحو ٢ ٪ من الغاز إلى ما يعرف باسم التروجين النشط ، ويتوهج الغاز تحت هذه الظروف بوهج أصفر اللون نتيجة لتكون بعض ذرات التروجين المفردة وقليل من الذرات المثارة للغاز وهي الذرات التي يعزى إليها نشاط غاز التروجين فهي تتحد مع بعض الفلزات مثل المغنسيوم لتكوين نتريدات "Nitrides".



كما تتحد أيضاً مع بعض الهيدروكربونات مثل الإثيلين مكونة سيانيد الهيدروجين



ويتحد غاز التروجين في درجات الحرارة العالية مع كثير من العناصر الأخرى ، فهو يتحد مثلاً مع غاز الهيدروجين في وجود شرارة كهربائية ، كما أنه يتحد معه عند إمرار خليط من كل منهما على الحديد المسخن لدرجة ٥٠٠ °س وتحت ضغط مرتفع ويتكون في هذه الحالات النشادر .



ويتحد التروجين أيضاً بالأكسجين في وجود شرارة كهربائية، ويتكون في هذه الحالة أكسيد النتريك .



كذلك يتحد غاز التروجين عند درجات الحرارة العالية مع بعض الفلزات مكوناً نتريدات مثل نتريد المغنسيوم $Mg_3 N_2$ ، ونتريد الكالسيوم $Ca_3 N_2$ ونتريد الليثيوم $Li_3 N$.

والتروجين ثلاثي التكافؤ في كثير من مركباته مثل النشادر NH_3 ولكنه خماسي التكافؤ في بعضها الآخر مثل كلوريد الأمونيوم $NH_4 Cl$.

مركبات النتروجين مع الهيدروجين

يتحد غاز النتروجين بغاز الهيدروجين تحت بعض الظروف الخاصة مكوناً عدة مركبات أهمها :

Ammonia	NH ₃	النشادر
Hydrazine	H ₂ N- NH ₂	الهيدرازين
Hydrazoi acid	N ₃ H	حمض الهيدرازويك

النشادر NH₃ وطرق تحضيرها :

تحضر النشادر بعدة طرق كما يلي :

١ - من أملاح النشادر :

استخدم كلوريد الأمونيوم منذ زمن بعيد في تحضير النشادر ، وكان يعرف باسم ملح النشادر "Sal - Ammoniac" وذلك بتسخينه مع الجير فيتصاعد منه غاز يذوب في الماء معطياً محلولاً قلوي التأثير ، وقد جمع هذا الغاز لأول مرة بواسطة العالم «بريستلي» عام ١٧٧٧ ، وأطلق عليه العالم الألماني «برجمان» "Bergman" اسم أمونيا عام ١٧٨٢ ويمكن أن تتكون النشادر بتفاعل أي ملح من أملاحها مع إحدى القلويات .



٢ - من التقطير الإتلافي للمواد العضوية :

عند تقطير بعض المواد العضوية بمعزل عن الهواء ، مثل الفحم أو الخشب ، ينطلق ما بها من نتروجين على هيئة النشادر . ويتم الحصول على كميات كبيرة من السائل النشادري من تقطير الفحم الحجري ، وتفصل منه النشادر بإعادة تقطيره مع قليل من الجير ، ثم تمتص النشادر المتصاعدة في حمض الكبريتيك للحصول على كبريتات الأمونيوم التي تستخدم في إخصاب التربة الزراعية .



ويمكن الحصول على غاز النشادر في صورته النقية بتسخين كبريتات الأمونيوم مع الجير .



٣ - بتفاعل النتروجين مع الهيدروجين :

التفاعل بين غازي النتروجين والهيدروجين تفاعل طارد للحرارة .



ولذلك فإن زيادة درجة حرارة التفاعل عن حد معين تؤدي إلى تفكك النشادر المتكونة إلى عناصرها، وتصل نسبة التفكك إلى نحو ٠,٥ ٪ عند ٦٠٠°س تحت الضغط الجوي المعتاد، ولهذا فإن التفاعل يجري تحت ضغط مرتفع لأن زيادة الضغط تساعد على حدوث التفاعل الطردى وتكوين النشادر لأن الحجم يقل كذلك في هذا الاتجاه.

وبين الجدول التالي تأثير كل من الضغط والحرارة على تكوين النشادر من عناصرها وعلى نسبة النشادر في خليط التفاعل عند كل حالة من حالات الاتزان.

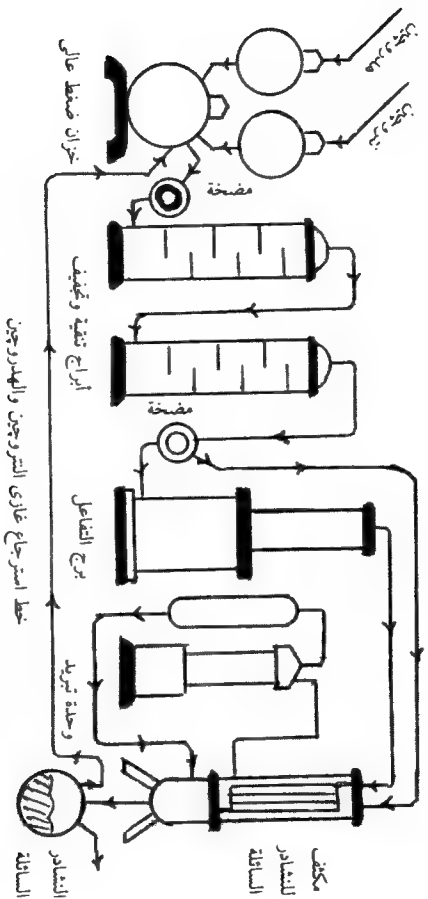
جدول (١٤ - ٢)

درجة الحرارة °س	النسبة المئوية للنشادر المتكونة			
	ضغط ١ جو	ضغط ٥٠ جو	ضغط ١٠٠ جو	ضغط ٢٠٠ جو
٤٥٠	٠,٢٤	٩,٥	١٦,٢	٢٥,٣
٥٠٠	٠,١٣	٥,٧	١٠,٤	١٧,٦
٥٥٠	٠,٠٨	٣,٧	٦,٩	١٢,٠
٦٠٠	٠,٠٥	٢,٣	٤,٥	٨,٢

ويتضح من هذا الجدول أن نسبة كبيرة من النشادر تتكون عند درجة حرارة ٤٥٠°س وتحت ضغط ٢٠٠ جو، وتصل إلى نحو ٢٥,٣ ٪، إلا أنه لوحظ أن التفاعل يسري ببطء ملحوظ عند هذه الدرجة، ولهذا يجري التفاعل بين غازي النتروجين والهيدروجين عادة تحت ضغط ٢٠٠ جو وعند درجة حرارة ٥٥٠°س؛ لأن معدل التفاعل يكون أسرع في هذه الحالة، رغم أن نسبة النشادر المتكونة تحت هذه الظروف تصل إلى ١٢ ٪ فقط (شكل ١٤-١).

وقد وجد أن زيادة الضغط إلى ١٠٠٠ جو يعطي حصة أعلى من النشادر تصل إلى نحو ٤٠ ٪، ولكن رفع ضغط التفاعل إلى هذا الحد يزيد من تكلفة النشادر المتكونة ويقلل من القيمة الاقتصادية للعملية بأكملها.

ونظراً لأن حصة هذا التفاعل لا تزيد على ١٢ ٪ فقط من النشادر فإن خليط التفاعل الناتج يحتوي على قدر كبير من غازي النتروجين والهيدروجين اللذين لم يدخلوا في التفاعل، ولهذا يمر الخليط الغازي الخارج من برج التفاعل في مكثف خاص حيث تتحول النشادر إلى سائل عند - ٣٣°س، ويعاد خليط غازي النتروجين والهيدروجين إلى وعاء الغازات لإعادة استخدامهما في التفاعل، مما يحقق وفراً كبيراً في تكاليف هذه العملية.



شكل (١٤ - ١)

تخضير النشاادر بطريقة هاربر

ويسري التفاعل بسهولة أكبر بين غازي النتروجين والهيدروجين تحت هذه الظروف في وجود عامل مساعد مثل فلز الحديد، ولكن يجب أن يكون هذا الفلز نقيًا وخاليًا من أية آثار للكبريت، ويتم ذلك عادة بحرقه في لهب الأوكسي هيدروجين، ثم تبريده وتكسيه إلى قطع صغيرة وتنديته بعد ذلك بمحلول كربونات البوتاسيوم لزيادة نشاطه وفعاليته، وتعرف هذه الطريقة باسم طريقة هابر "Haber Process"

٤ - من سياناميد الكالسيوم :

تحضر كميات كبيرة من النشادر بالتحلل المائي لسياناميد الكالسيوم



ويحضر سياناميد الكالسيوم بتفاعل كربيد الكالسيوم مع النتروجين عند درجة حرارة عالية (نحو ١٠٠٠° س) .



ولهذا يبدو سياناميد الكالسيوم أسود اللون بسبب وجود الكربون به ، وعادة ما يندى بالماء للتخلص من أية آثار من كربيد الكالسيوم ، ثم يعامل بعد ذلك بالبخار تحت الضغط (١١ جو عند ١٨٠° س) .

٥ - باختزال حمض النتريك :

يمكن تحضير كميات صغيرة من النشادر باختزال أكاسيد النتروجين ، ويجري ذلك عادة بتسخين نترات الصوديوم مع تراب الزنك في وجود هيدروكسيد الصوديوم ، كما يمكن استخدام الألومنيوم بدلاً من الزنك



الخواص الفيزيائية للنشادر :

النشادر غاز لا لون له ذو رائحة نفاذة يتحول إلى سائل لا لون له عند - ٣٣° س ، وتجمد إلى مادة صلبة عند - ٧٨° س . والنشادر سهلة الذوبان في الماء ، فيذوب منها نحو ١٣٠٠ حجم في حجم واحد من الماء عند درجة الصفر مكونة محلولاً قلوي التأثير يعرف باسم هيدروكسيد الأمونيوم ، ويحتوي المحلول المشبع للنشادر على نحو ٤٠٪ عند ١١° س ، ونحو ٣٣,٥٪ عند ٢٢° س .

الخواص الكيميائية للنشادر :

تتفاعل النشادر مع الأحماض مكونة أملاح الأمونيوم مثل كلوريد الأمونيوم وكبريتات الأمونيوم .



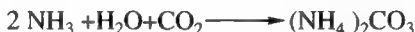
وهي تتحد أيضاً مع ثاني أكسيد الكربون مكونة كربامات الأمونيوم



وتركيبتها الحقيقي

كربامات الأمونيوم

ولكنها تتحد مع غاز ثاني أكسيد الكربون في وجود الماء مكونة كربونات الأمونيوم



كربونات الأمونيوم

كذلك تتحد النشادر وهي في حالتها السائلة بالصوديوم أو البوتاسيوم لتكوين ما يعرف باسم أميد الصودا "Sodamide" أو أميد البوتاسا "potassamide" حيث يحل الفلز محل ذرة هيدروجين في جزيء النشادر



وأميد الصودا مسحوق أبيض اللون ينصهر عند ١٥٥° س ويتسامي عند ٤٠٠° س مع الانحلال ، وهو يتفاعل مع الماء مكوناً النشادر وهيدروكسيد الصوديوم



وتتحد النشادر أيضاً بغاز الكلور حيث تحل ذرات الكلور محل كل ذرات الهيدروجين في جزيء النشادر مكونة ثلاثي كلوريد النتروجين



ثلاثي كلوريد النتروجين

وثلاثي كلوريد النتروجين سائل شديد الانفجار عند تعرضه للرج ، ويتكون في هذا الانفجار كل من الكلور والنتروجين .



ويتكون مركب بين الفلور والنتروجين يعرف باسم ثلاثي فلوريد النتروجين بالتحليل الكهربائي لفلوريد الأمونيوم الهيدروجيني، وثلاثي فلوريد النتروجين NF_3 غاز لا لون له يتحول إلى سائل عند - ١٩٩° س

كذلك تتفاعل النشادر مع اليود أو مع أحادي كلوريد اليود مكونة مركبًا أسود اللون هو عبارة عن ثلاثي يوديد النتروجين متحللاً بجزء من النشادر NH_3 أو $\text{NI}_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3\text{I}_3$ وثلاثي يوديد النتروجين شديد الحساسية للطرق وينفجر بشدة مكونًا اليود والنتروجين . ولا تشتعل النشادر في الهواء، ولكنها تشتعل في جو من الأكسجين وتعطي النتروجين والماء .



ولكنها تتأكسد في وجود عامل حافز مثل شبكة من البلاتين وعند درجة حرارة مرتفعة إلى أكسيد النتريك



وعند أكسدة النشادر فوق شبكة البلاتين الساخنة بخليط من الهواء وبخار الماء تتكون نترات الأمونيوم



الهيدرازين $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$

يعد الهيدرازين مكونًا من جزئين من جزيئات النشادر بعد نزع ثلث ما بكل منهما من الهيدروجين، ويحضر الهيدرازين من النشادر بطريقة «راشيج» "Raschig Process"، وتعامل فيها النشادر بمحلول هيبوكلوريد الصوديوم، ويعتقد أنه يتكون في هذا التفاعل مركب الكلورامين الذي يتفاعل مع جزئ ثان من النشادر مكونًا الهيدرازين .



ويكون الهيدرازين أملاحًا مع الأحماض مثل كبريتات الهيدرازين وهيدروكلوريد الهيدرازين $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ ، $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ، وهي أملاح متبلورة وسهلة الذوبان في الماء . ويمكن الحصول على هدرات الهيدرازين بتقطير أحد هذه الأملاح مع هيدروكسيد البوتاسيوم في أوان من الفضة أو البلاتين .



وهدرات الهيدرازين سائل يدخن في الهواء وله رائحة النشادر وهو يشبه القلويات في أنه يسبب تآكل الزجاج، ولذلك تجري عمليات التقطير في أوان من الفضة أو البلاتين وتغلي هدرات الهيدرازين (١٠٠٪) عند ١٩٩ س . ويمكن الحصول عليها بنسب مختلفة على هيئة محاليلها في الماء .

ويمكن الحصول على الهدرازين بتسخين هدرات الهدرازين مع أكسيد الباريوم أو مع هيدروكسيد الصوديوم



والهدرازين النقي سائل لا لون له ذو رائحة مميزة يغلي عند ١١٣,٥°س ويتجمد إلى مادة صلبة عند ١,٤°س ، وهو يتحد بسهولة بالماء مكوناً هدرات الهدرازين كما يتحد بالأحماض مكوناً الأملاح .

يستخدم الهدرازين كعامل اختزال ، وهو مركب سام قوي المفعول وتستخدم بعض مشتقاته مثل فينيل هدرابين أو ٤,٢ - ثنائي نترو فينيل هدرابين في تكوين مشتقات متبلورة مع الألدهيدات والكيتونات .

حمض الهدرازويك N_3H

حمض الهدرازويك حمض قوي، ويكون أملاحاً مع القلويات ويمكن الحصول على الحمض بتقطير ملحه الصوديومي مع حمض الكبريتيك المخفف.



وهو سائل لا لون له يغلي عند ٣٧°س وقد ينفجر عند تقطيره ، وهو يذوب كثيراً من الفلزات مثل الزنك مع تصاعد غاز الهدروجين.



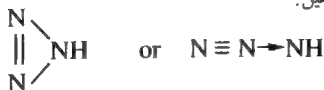
أزيد الزنك

ويمكن الحصول على أزيد الصوديوم بتفاعل محلول نترت الصوديوم مع كبريتات الهدرازين في محلول متعادل .



ويعد أزيد الصوديوم المحضر بهذه الطريقة مصدراً للحمض نفسه ، وتستخدم بعض الأزيدات مثل أزيد الرصاص PbN_3 كمادة مفجرة بديلاً لفلمنتات الزئبق .

والصيغة التركيبية لحمض الهدرازويك يبدو فيها التكافؤ الأحادي للهدروجين والتكافؤ الثلاثي للنيتروجين.



أكاسيد النتروجين وأحماضه الأكسجينية

أهم أكاسيد النتروجين هي :

Nitrous Oxide	N ₂ O	أكسيد النتروز
Nitric Oxide	NO	أكسيد النتريك
Nitrous anhydride	N ₂ O ₃	أنهيدريد النتروز
Nitrogen peroxide	N ₂ O ₄ أو NO ₂	فوق أكسيد النتروجين
Nitric anhydride	N ₂ O ₅	أنهيدريد النتريك

أكسيد النتروز N₂O

كان بريستلي هو أول من حضر أكسيد النتروز عام ١٧٧٥ بتأثير برادة الحديد على أكسيد النتريك.



ثم قام « برتوليه » "Berthollet" عام ١٧٨٥ بتحضيره بعد ذلك بتسخين نترات الأمونيوم.



وأكسيد النتروز غاز لا لون له يذوب في الماء البارد مكوناً محلولاً متعادلاً ويمكن طرد الغاز منه بالتسخين . ورغم أن الغاز لا يحتوي على نسبة عالية من الأكسجين في تركيبه إلا أنه مثل الأكسجين يساعد على الاشتعال .

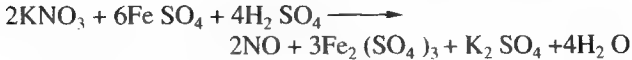
وقد اكتشف « ديفي » "Davy" أن استنشاق هذا الغاز يساعد على الإحساس بالانتعاش وقد يسبب الضحك أحياناً ، ولهذا أطلق عليه اسم « غاز الضحك » "Laughing Gas" وقد استعمل عام ١٨٠٠ كمخدر في علاج الأسنان وفي بعض العمليات الجراحية بعد خلطه بالأكسجين .

أكسيد النتريك NO

بعد أكسيد النتريك من أكثر أكاسيد النتروجين ثباتاً وهو الوحيد من أكاسيد النتروجين التي لا تذوب في الماء ويمكن تحضير أكسيد النتريك بتفاعل النحاس مع حمض النتريك.



أو باختزال حمض النتريك بكبريتات الحديدوز



كذلك يمكن تحضيره بتفكك الاكاسيد العليا للنتروجين مثل فوق أكسيد النتروجين



أو بالتفاعل المباشر بين النتروجين والاكسجين بواسطة شرارة كهربائية ، وكانت هذه الطريقة مستخدمة لثبيت نتروجين الجو قبل استخدام طريقة هابر لتحضير النشادر .



ويبدو من هذا التفاعل أنه تفاعل ماص للحرارة .

وغاز أكسيد النتريك لا لون له يغلي عند -150°C ويتجمد إلى مادة صلبة عند -160°C ، وهو شحيح الذوبان في الماء ، وهو يذوب في محاليل أملاح الحديدوز مكوناً محاليل بنية اللون نتيجة لتكوين مترابكات مثل $\text{Fe Cl}_2 . \text{NO}$. تعرف باسم مركبات النتروزو ، وهي الأساس المستخدم في اختبار الحلقة السمراء للكشف عن حمض النتريك ، وعند تسخين هذه المركبات ، يختفي اللون البني ويتصاعد غاز أكسيد النتريك .

ويختزل أكسيد النتريك بواسطة برادة الحديد إلى أكسيد النتروز (انظر أكسيد النتروز) ، ولكنه يختزل بواسطة القصدير وحمض الهيدروكلوريك إلى الهيدروكسيلامين .



وهو يتفاعل مع الاكسجين مكوناً فوق أكسيد النتروجين بني اللون



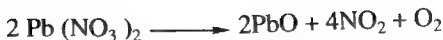
كما يتحد بغاز الكلور مكوناً كلوريد النتروزيل "Nitrosyl chloride"



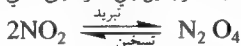
كلوريد النتروزيل

فوق أكسيد النتروجين NO_2 أو N_2O_4

يعرف أيضاً باسم ثاني أكسيد النتروجين ، وهو يحضر بأكسدة أكسيد النتريك كما سبق ذكره ، أو بتفكك نترات بعض الفلزات الثقيلة مثل الرصاص بالتسخين .



وثاني أكسيد التروجين غاز بني اللون وهو سهل الذوبان في الماء، وقد كان بريستلي هو أول من لاحظ أن ثاني أكسيد التروجين يفقد لونه بالتبريد ويتحول إلى اللون البني مرة أخرى عند تدفئته، وقد تبين بعد ذلك عام ١٨٦٢ (بواسطة بلايفير ووانكلين) أن فقد اللون سببه تحول ثاني أكسيد التروجين بني اللون إلى ثاني التروجين رباعي الأكسيد.



ولهذا يطلق على خليط هذين الصنفين اسم فوق أكسيد التروجين، ويتحول هذا الغاز إلى سائل عند ٢٢°س لا يحتوي على أكثر من ١٪ من ثاني أكسيد التروجين بني اللون، وعند تبريده إلى -١٠°س يتحول إلى مادة صلبة لا لون لها تتكون من رباعي الأكسيد $\text{N}_2 \text{O}_4$ فقط.

ويعد فوق أكسيد التروجين أنهيدريدا مختلطاً فهو يتفاعل مع الماء أو مع القلويات مكوناً خليطاً من النترات والتريت.



ويحدث نفس التفاعل مع الماء فيتكون خليط من حمض التريك وحمض التروز، ولكن نظراً لأن حمض التروز ليس ثابتاً، فإن نتيجة هذا التفاعل هو تكون حمض التريك وأكسيد التريك.



ويتفاعل فوق أكسيد التروجين مع الفلزات مثل البوتاسيوم الذي يشتعل في وجود هذا الغاز مكوناً نترات البوتاسيوم وأكسيد التريك



ويتم تفاعل مماثل مع كل من الصوديوم والزرنيق، ولكنهما لا يشتعلان، على حين يتفاعل الرصاص مع هذا الغاز ببطء ملحوظ.

ويتفاعل فوق أكسيد التروجين أيضاً مع بعض أكاسيد الفلزات مثل أكسيد الباريوم وعند درجة حرارة ٢٠٠°س يتوهج أكسيد الباريوم متحولاً إلى خليط من نترات وتريت الباريوم.



ورغم احتواء فوق أكسيد التروجين على ضعف كمية الأكسجين الموجودة بجزيء

أكسيد النتريك؛ إلا أنه لا يتخلى عن هذا الأكسجين بسهولة؛ ولهذا فهو لا يساعد على الاشتعال بسهولة، ومع ذلك فإن الفوسفور والكربون يشتعلان في وجوده مثل البوتاسيوم ويتحول هو إلى غاز النتروجين. وفي حالات أخرى يكون ناتج هذا التفاعل هو أكسيد النتريك كما في حالة البوتاسيوم، وسريعاً ما يتحول أكسيد النتريك إلى فوق أكسيد النتروجين وهكذا تستمر عملية الأكسدة والاختزال إلى ما لا نهاية.

أنهيدريد النتروز N_2O_3

يحضر أنهيدريد النتروز بتفاعل أكسيد النتريك مع فوق أكسيد النتروجين.



ويمكن الحصول على خليط مناسب من كل من أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين بتفاعل أكسيد الزرنيخوز مع حمض النتريك



وأنهيدريد النتروز يتحول عند -10.3° س إلى بلورات زرقاء اللون، ولكنه سريعاً ما يتفكك عند انصهاره مكوناً أكسيد النتريك وفوق أكسيد النتروجين



ويتم هذا التفكك تدريجياً حتى تصل درجة الحرارة إلى الصفر وعندها يظل لون السائل الناتج مائلاً إلى الأزرق، ويتحول لون السائل بعد ذلك إلى اللون الأخضر بسبب تفكك فوق أكسيد النتروجين، وتكون ثاني أكسيد النتروجين بني اللون.

ويعرف أنهيدريد النتروز أيضاً باسم ثلاثي أكسيد النتروجين وهو غير ثابت في درجات الحرارة العادية أي في حالته الغازية، ويمكن الحصول عليه بترفع عناصر الماء من حمض النتروز.



ولكنه سريعاً ما يتفكك كما سبق ذكره، ويشبه هذا التفاعل انحلال حمض الكربونيك إلى ثاني أكسيد الكربون والماء.

أنهيدريد النتريك N_2O_5

يعرف أيضاً باسم خماسي أكسيد النتروجين. وقد حضر في أول الأمر بفعل غاز الكلور الجاف في ترات الفضة الصلبة عند -6° س حيث يتزعج الكلور الفضة مطلقاً خماسي أكسيد النتروجين والأكسجين

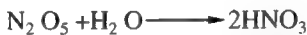


ويمكن تحضيره بسهولة بفاعل خامس أكسيد الفوسفور مع حمض النتريك المركز الذي تصل كثافته إلى ١,٥ جم/سم^٣.



ويتكون أنهيدريد النتريك على هيئة بلورات لامعة لا لون لها تنحل إلى حد ما عند ٣٠°س إلى سائل أصفر اللون ، وينحل تمامًا عند تسخينه إلى ٥٠°س .

ويتفاعل أنهيدريد النتريك مع الماء مكونًا حمض النتريك كما يتفاعل مع النشادر مكونًا نترات الأمونيوم.



وهو عامل مؤكسد قوي يتفاعل مع كثير من المواد العضوية بعنف شديد؛ ولهذا لا يمكن تحضيره إلا في أجهزة من الزجاج لا توجد بها سدادات من الفلين أو المطاط.

الأحماض الأكسجينية للنتروجين :

أهم أحماض النتروجين هي :

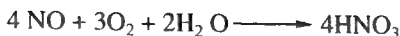
Nitric Acid	HNO_3	حمض النتريك
Nitrous Acid	HNO_2	حمض النتروز
Hyponitrous Acid	$(\text{HNO})_2$	حمض الهيبونيتروز

حمض النتريك HNO_3

١ - يحضر حمض النتريك بفاعل ملح نترات شيلي ، وهي نترات الصوديوم مع حمض الكبريتيك المركز .



ويتم التفاعل في أوعية من الحديد ويستقبل الحمض الناتج في أوعية من الفخار أو السليكا لا تتأثر بالحمض . وتصل قوة الحمض الناتج إلى نحو ٩٠ - ٩٥٪ في بداية عملية التقطير ، وتمتص غازات أكاسيد النتروجين في الماء ، وهي الغازات الناتجة من بعض الانحلال للحمض ، للحصول على كمية أخرى من الحمض المخفف .



ويقف التفاعل عند تكوين كبريتات الصوديوم الهيدروجينية حيث إن رفع درجة الحرارة لتكوين مزيد من الحمض كما في حالة حمض الهيدروكلوريك يتسبب في تكسير وانحلال الحمض الناتج .

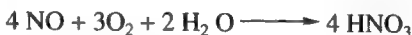
٢ - يحضر حمض النتريك أيضًا بطريقة تعرف باسم "طريقة أوستفالد" "Ostwald Process" وتؤكد فيها النشادر بإمرارها مع الهواء فوق شبكة من البلاتين مسخنة لدرجة الاحمرار .



ويجب ألا تزيد نسبة النشادر في الخليط على ٨ ٪ وإلا تفاعلت الزيادة من النشادر مع بعض حمض النتروز المتكون وتحولت إلى غاز النتروجين، كذلك يجب ألا تزيد مدة تلامس الخليط مع شبكة البلاتين على جزء من ألف جزء من الثانية وألا تزيد درجة الحرارة على ٨٠٠ °س وإلا تفكك أكسيد النتريك المتكون إلى عناصره، وتسبب ذلك في تحول النشادر إلى النتروجين كما يلي :



ويذاب أكسيد النتريك الناتج من أكسدة النشادر في الماء بعد أن يتأكسد بأكسجين الهواء مكونًا حمض النتريك .



٣ - يمكن تحضير حمض النتريك من نتروجين الجو وذلك بإمرار شرارة كهربائية في الهواء لتكوين أكسيد النتريك الذي يؤكد بعد ذلك ويذاب في الماء مكونًا حمض النتريك .



ويمتص أكسيد النتريك الناتج من أكسدة النشادر أو من الهواء بإمراره في عدة أبراج مشحونة بالكوارتز ليقابل رذاذًا من حمض النتريك المخفف يتساقط من قمته .

ويتم تركيز الحمض بخلطه مع كمية كبيرة من حمض الكبريتك (نحو ٣ أمثال حجمه) وتقطيره، وبذلك يمكن الحصول على حمض نتريك تركيزه نحو ٩٨٪ HNO_3 .

الخواص الفيزيائية لحمض النتريك :

حمض النتريك في حالته النقية سائل لا لون له عند خلوه من أكاسيد النتروجين ، وتصل كثافته إلى ١,٥ جم/سم^٣ ، عند ١٥° س ، وهو يغلي مع بعض الانحلال عند ٨٦° س ، ويتجمد إلى مادة صلبة تشبه الجليد عند -٤١° س .

وعند تقطير الحمض المخفف ترتفع درجة حرارة البخار تدريجياً إلى ١٢١° س ، وعندها يغلي حمض تركيزه ٦٨ ٪ HNO_3 ، وهذا الحمض هو حمض النتريك التجاري المعتاد وكثافته ١,٤١٤ جم/سم^٣ ، ويعد حمض النتريك ثابت الغليان لأنه عند تقطير حمض أكثر تركيزاً من ذلك ، يفقد الحمض بعض أكاسيد النتروجين ، وعندما يصل تركيزه إلى ٦٨ ٪ يتقطر الحمض دون انحلال عند ١٢١° س .

الخواص الكيميائية لحمض النتريك :

١ - التفاعل مع الفلزات : الحمض النقي الذي يصل تركيزه إلى ١٠٠ ٪ HNO_3 لا يتفاعل مع الفلزات ، ولكنه يتفاعل معها في وجود بعض الماء مكوناً أملاح النترات . وحمض النتريك حمض أحادي القاعدية ويمثل في قوته حمض الهيدروكلوريك ، وأهم أملاحه هي نترات الصوديوم NaNO_3 ، وهي المصدر الرئيسي لحمض النتريك ، ونترات البوتاسيوم KNO_3 وهي تستعمل في صنع أنواع من المواد المتفجرة مثل البارود ، ونترات الأمونيوم التي تدخل في صنع بعض أنواع الذخيرة ، NH_4NO_3 ، ونترات الفضة AgNO_3 ، وهي من أهم أملاح الفضة الذائبة ، ونترات الرصاص $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ، وهي أيضاً من أملاح الرصاص سهلة الذوبان في الماء .

وتتكون جميع هذه النترات بتفاعل الحمض مع أكسيد الفلز أو مع كربوناته ومثال ذلك :



أما عندما يتفاعل الحمض مع الفلز مباشرة ، فإن جزءاً منه ينحل إلى حد ما ، وبذلك يسلك الحمض في هذه الحالة مسلك العامل المؤكسد ، وهو يذيب بعض الفلزات مثل الفضة والزئبق والنحاس ، ولكنه لا يذيب الذهب أو البلاتين .

ويختلف تفاعل الحمض مع الفلزات من حالة إلى أخرى ، فهو يتفاعل مثلاً مع النحاس مكوناً نترات النحاس وأكسيد النتريك .



ويبدو أن التفاعل يبدأ فقط عند وجود أكاسيد النتروجين ، ويتوقف هذا التفاعل تماماً عند استعمال حمض مخفف تركيزه ٣٪ ، وخال من أكاسيد النتروجين . ويتفاعل حمض النتريك بأسلوب مماثل مع كل من الفضة والرصاص والزئبق .

ويتفاعل الحمض المركز مع القصدير محولاً إياه إلى حمض ميتا قصديريك (حمض ميتا ستانيك Metastannic Acid H_2SnO_3) ويسلك بذلك حمض النتريك مسلك العامل المؤكسد .

أما مع الزنك وبعض الفلزات الأخرى التي يسهل أكسدها، فإن حمض النتريك يتفاعل معها مع تصاعد بعض أكاسيد النتروجين مثل فوق أكسيد النتروجين وأكسيد النتريك . ويتفاعل الزنك مع نترات الصوديوم في وجود هيدروكسيد الصوديوم، ويختزلها إلى النشادر مع تكون زنكات الصوديوم .



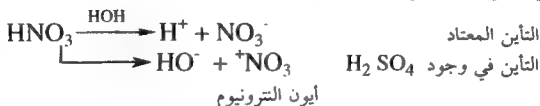
ولا يتفاعل حمض النتريك مع الألومنيوم رغم أن الألومنيوم يذوب في حمض الهيدروكلوريك ، كذلك يتحول الحديد في وجود حمض النتريك المركز إلى حالة سلبية Passive، ولا يتفاعل أيضاً مع الحمض، والسبب في ذلك هو تكوين طبقة رقيقة من أكسيد الفلز فوق سطحه تمنعه حتى من التفاعل مع حمض النتريك المخفف .

٢ - النيترة Nitration:

يتفاعل حمض النتريك مع بعض المركبات العضوية بطريقة خاصة ، حيث تحل مجموعة نيترو NO_2 - "Nitro Group" محل ذرة هيدروجين في المركب العضوي ، وهي عملية تعرف باسم النيترة .



وتتم هذه العملية عادة في وجود حمض الكبريتيك المركز الذي يقلل من تأين حمض النتريك إلى أيون النترات ، ويقلل بذلك من تفاعل الأكسدة بواسطة هذا الأيون . ويساعد حمض الكبريتيك المركز على تأين حمض النتريك إلى أيون النترونوم الذي يؤدي إلى تفاعل النيترة .



وبعض مركبات النترو التي من هذا النوع مثل مركب النتروبنزين



لها استعمالات خاصة ، فهو يستخدم في صناعة الورنيش وفي إعطاء الرائحة لبعض أنواع الصابون الرخيصة كما يستخدم في صنع مجموعة كبيرة من أصباغ الأنيلين ، كذلك أملاح ثلاثي النترو الناتجة من تفاعل حمض النتريك مع الجليسرين المعروفة باسم النتروجليسرين ، ومركب ثلاثي نترو طولوين الناتج من تفاعل الحمض مع الطولوين والمعروف باسم TNT تستخدم في صنع كثير من المفرقات .



والسبب في استخدام هذين المركبين في صنع المفرقات أن كلا منهما به ما يكفي من الأكسجين لأكسدة كل ما به من كربون وهيدروجين إلى غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء ، وبذلك تعطى ، مع ما بهما من نتروجين ، حجماً كبيراً هو السبب في حدوث الانفجار .

حمض النتروز HNO_2

حمض التروز حمض ضعيف يمكن إطلاقه من أملاحه بواسطة الأحماض المعدنية، وحتى بعض الأحماض الضعيفة مثل حمض الأسيتيك .



وحمض النتروز قليل الثبات ، فهو سريعاً ما يتحلل إلى أنهيدريد النتروز (ثلاثي أكسيد النتروجين) ، والماء

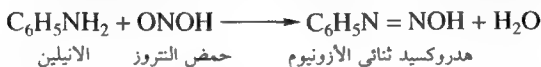


ولا يبقى أنهدريد النتروز ثابتًا فهو ينحل هو الآخر إلى أكسيد التريك وفوق أكسيد النتروجين (ثاني أكسيد النتروجين) ، ولهذا فإن إضافة حمض إلى نترت البوتاسيوم أو الصوديوم يتسبب في حدوث فوران، وتساعد غازات بنية اللون هي خليط من أكسيد التريك وفوق أكسيد النتروجين ، وبذلك يمكن كتابة المعادلة الكاملة لتفكك حمض النتروز كما يلي :



وعلى الرغم من أن حمض النتروز لم يتم فصله أبداً ، إلا أنه يمكن إثبات وجوده عند خلط محلول كحولي من نترات البوتاسيوم المبرد بواسطة ثلج ثاني أكسيد الكربون ، مع حمض الهيدروكلوريك المثلج بنفس الأسلوب ويلاحظ في هذه الحالة عدم حدوث فوران مما يدل على أن حمض النتروز الناتج لم يتفكك عند درجات الحرارة المنخفضة حتى عند درجات الحرارة القريبة من الصفر .

ويمكن استخدام المحلول البارد السابق في تفاعلات الدسترة "Diazotisation" للأمينات العطرية لتكوين أملاح ثنائي الآزونيوم ، وهي تفاعلات لا تحدث إلا في وجود حمض النتروز ، مما يدل على وجوده في مثل هذه المحاليل الباردة .



وحمض النتروز عامل مؤكسد أقوى من حمض النتريك ، ويرجع ذلك إلى السهولة التي ينحل بها هذا الحمض ، وهو يطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم ، ونظراً لأن فوق أكسيد النتروجين NO_2 له نفس هذا التأثير ، فإنه يصعب أن نقرر هل الحمض نفسه هو الذي يطلق اليود أم فوق أكسيد النتروجين الناتج من تحلله .

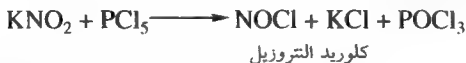
وأملاح الحمض هي النتريتات مثل نترات الصوديوم أو البوتاسيوم ، ويمكن تحضيرها بالتفاعل المباشر بين القلوي والحمض أو بتسخين نترات الفلزات القلوية مثل نترات البوتاسيوم التي تفقد بعض ما بها من أكسجين وتحول إلى نترات البوتاسيوم .



ويحدث ذلك أيضاً عند تسخينها مع فلز الرصاص الذي يتحول إلى أكسيد الرصاص



ويتفاعل نترات البوتاسيوم مع خامس كلوريد الفوسفور مكوناً كلوريد النتروزيل "Nitrosyl Chloride" .



وينتج هذا المركب أيضاً بالتفاعل المباشر بين أكسيد النتريك وغاز الكلور عند ٥٠°س وفي وجود الفحم المنشط .



أما تفاعل نترت الفضة مع غاز الكلور فهو يعطي مركبًا يعرف باسم كلوريد النيتروكليل "Nitroxyl chloride".

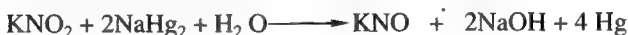


كلوريد النيتروكليل

وهو يوصف أحيانًا بأنه كلوريد حمض النتريك $\text{NO}_2 \text{OH}$ حيث حلت ذرة كلور محل مجموعة الهيدروكليل في جزيء الحمض .

حمض الهيونيتروز $(\text{HNO})_2$

يمكن اختزال النتريتات إلى الهيونيتريتات بتأثير ملغم الصوديوم طبقًا للمعادلة التالية :



هيونيتريت البوتاسيوم

ثم يعادل المحلول القلوي بـحمض الأسيتيك، وتضاف بعد ذلك نترات الفضة فيتسبب راسب أصفر من هيونيتريت الفضة ورمزه الكيميائي AgNO أو $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

ويحضر حمض الهيونيتروز من هيونيتريت الفضة بترسيب الفضة بواسطة كلوريد الهيدروجين على هيئة كلوريد الفضة في وجود الأثير .

ويمكن ترسيب هيونيتريت الأمونيوم $(\text{NH}_4)\text{HN}_2\text{O}_2$ بإمرار الشادر على صورة غاز جاف في محلول الحمض في الأثير .

ويفصل حمض الهيونيتروز من محلوله في الأثير على صورة بلورات مسطحة، ولكنها تنفجر فوراً عند تجفيفها. وينحل الحمض في محلوله المائي إلى أكسيد النتروز .



كما أنه يتأكسد بسهولة إلى حمض النتريك بواسطة البروم أو ببرمنجنات البوتاسيوم

ويبدو تركيب حمض الهيونيتروز بوضوح من تحضيره من كبريتات الهيدروكسيلامين ونترت البوتاسيوم في وجود كربونات الكالسيوم ، ويشبه التفاعل في هذه الحالة تفاعل

حمض النتروز مع الأنيلين، حيث يفقد جزيء من الماء من أكسجين الحمض ومن ذرتي الهيدروجين في الهيدروكسيلاتين، وذلك طبقاً للمعادلة التالية :



ويتضح من ذلك أن حمض الهيبونتروز يحتوي على مجموعة ثنائي الأزو -N=N- وقد ثبت ذلك من تعيين الكثافة البخارية لمشتق ثنائي الإثيل $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$ ولذلك يفضل كتابة الصيغة الكيميائية لحمض الهيبونتروز كما يلي: $\text{H}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$.

(P) Phosphorus الفوسفور

يوجد الفوسفور في قشرة الأرض على صورة أملاح الفوسفات في الصخور النارية بنسبة لا تزيد على ٠,١٣٪ وأهم خامات الفوسفور هي الأباتايت Apatite أو فلورو فوسفات الكالسيوم $CaF_2 \cdot (PO_4)_3Ca$ وتوجد أيضاً بعض مركبات الفوسفات، مثل فوسفات الحديد $FePO_4$ ، وفوسفات الألمنيوم $AlPO_4$ ، على هيئة رواسب في قشرة الأرض، وكذلك على صورة متبلورة مثل التوركواز $H_2O \cdot Al(OH)_3 \cdot AlPO_4$ Turquoise كما توجد بعض فوسفات العناصر الأرضية النادرة مثل المونازيت Mo-nazite الذي يتكون من فوسفات السيريوم واللانثانوم $LaPO_4 \cdot CePO_4$.

ويوجد الفوسفور أيضاً متحداً ببعض المركبات العضوية في أجسام كثير من النباتات والحيوانات ، وكذلك في عظام الحيوانات التي تعطي عند تحليسيها رماداً يتكون أساساً من فوسفات الكالسيوم .

تحضير الفوسفور

كان « براند » "Brand" أول من حضر الفوسفور عام ١٦٧٤ بتقطير البول ، ثم حضره بعد ذلك « شيل » عام ١٧٧٥ بتقطير حمض الفوسفوريك مع الفحم ، واستخدمت هذه الطريقة بعد ذلك لتحضير الفوسفور على نطاق كبير .

ويحضر حمض الفوسفوريك من فوسفات الكالسيوم بتأثير كمية معادلة من حمض الكبريتيك المركز .



وبعد فصل كبريتات الكالسيوم يركز المحلول إلى سائل شرابي القوام ثم يخلط بعد ذلك بفحم الكوك، ويحرق عند درجة حرارة عالية حتى يتحول حمض الفوسفوريك إلى حمض ميتا فوسفوريك بفقد جزيء من الماء



ويختزل حمض الميتافوسفوريك بواسطة الفحم إلى الفوسفور



وقد كانت هذه العملية تجري في أفران من الطوب الحراري ، ويجمع الفوسفور الناتج منها تحت الماء . وقد استبدلت هذه الطريقة فيما بعد بالفرن الكهربائي ، وتم

الاستغناء بذلك عن الخطوة الخاصة بتحضير حمض الفوسفوريك من خامة الفوسفات بواسطة حمض الكبريتيك . وتعامل صخور الفوسفات في هذه الطريقة بالفحم والرمل ويسخن الخليط بواسطة الفرن الكهربائي إلى درجة حرارة عالية فتكون سليكات الكالسيوم وتختزل الفوسفات إلى الفوسفور .



وبعد التخلص من سليكات الكالسيوم يصهر الفوسفور الناتج تحت الماء بفصله عن الرمل وبقايا السليكات، ثم يصب على هيئة قضبان ويسبأ تحت الماء في أوعية خاصة .

الخواص الفيزيائية للفوسفور :

الفوسفور لا فلز عدده الذري ١٥ ووزنه الذري ٣٠,٩٧ وهو يوجد في ثلاث صور تأصلية هي الفوسفور الأبيض، والفوسفور الأحمر ، والفوسفور الفلزي .

الفوسفور الأبيض :

هو الصورة المعتادة للفوسفور، ويوجد على هيئة مادة جامدة صفراء باهتة اللون، وهي لينة إلى حد ما عند تدفئتها ، ولكنها تصبح هشة عند تبريدها . وينصهر الفوسفور الأبيض ، الذي يطلق عليه هذا الاسم لأن لونه أصفر باهت بالمقارنة بالصور الأخرى للفوسفور ، عند ٤٤° س ويغلي عند ٢٨٧° س ، وقد تبين بقياس الكثافة البخارية للفوسفور أن جزيئاته تتكون من أربع ذرات P_4 في درجات الحرارة التي تقل عن ١٠٠° س ، ولكن جزيئات تصبح ثنائية الذرة P_2 في درجات الحرارة التي تصل إلى ١٥٠° س . والفوسفور الأبيض له رائحة مميزة ، وهو لا يذوب في الماء ولا يتفاعل معه، ولذلك يحفظ الفوسفور عادة تحت الماء . ويذوب الفوسفور في البنزين ولكنه يذوب بسهولة أكبر في ثاني كبريتيد الكربون الذي يذيب نحو ٩ مرات قدر وزنه من الفوسفور عند ١٠° س . وعند تبريد المحلول المركز من الفوسفور في ثاني كبريتيد الكربون تنفصل منه بلورات منشورية لامعة ، ويمكن الحصول على هذه البلورات أيضاً بتسامي الفوسفور الأبيض عند تسخينه في إناء خال من الأكسجين .

والفوسفور الأبيض شديد السمية وتكفي جرعة صغيرة منه لا تزيد على ٠,١ من الجرام لإحداث الوفاة . كذلك يتسبب بخار الفوسفور في حدوث ضرر مماثل؛ ولهذا منع استخدام الفوسفور الأبيض في صنع الثقاب

وكلمة الفوسفور كلمة مشتقة من اللغة الإغريقية، وهي تعني حامل الضوء، وذلك لأن الفوسفور الأبيض يتوهج في الظلام بضوء ضعيف نتيجة لأكسدة أبخرته في الهواء

مكونة حمض الفوسفوروز وحمض الفوسفوريك . وعندما يترك الفوسفور الأبيض معرضاً للهواء مدة ما فإنه يشتعل فجأة؛ ولذلك يحفظ دائماً تحت الماء بعيداً عن الهواء .

الفوسفور الأحمر :

يتكون الفوسفور الأحمر عند تسخين الفوسفور الأبيض إلى 240°C لمدة عدة ساعات في أنبوبة شبه مغلقة لحمايته من الهواء . ويسحق الفوسفور الأحمر الناتج تحت سطح الماء المضاف إليه قليل من هيدروكسيد الصوديوم لتخليصه من بقايا الفوسفور الأبيض الذي لا يتفاعل معه الفوسفور الأحمر .

والفوسفور الأحمر لا رائحة له، وهو غير سام؛ ولذلك يعد الفوسفور الأحمر هو الصورة المعتادة للفوسفور المستخدم في التفاعلات الكيميائية وفي غيرها من الصناعات، وهو يختلف عن الفوسفور الأبيض في أنه لا يذوب في ثاني كبريتيد الكربون، كما أنه أقل منه نشاطاً إلى حد كبير .

الفوسفور الفلزي :

يتكون الفوسفور الفلزي عند تسخين الفوسفور الأبيض تحت الضغط في جو من غاز التتروجين ، وهو يتحول في هذه الحالة إلى مادة بنفسجية أو سوداء اللون تصل كثافتها إلى $2,7 \text{ جم/سم}^3$.

وعند تسخين الفوسفور الأحمر أو الفوسفور البنفسجي إلى 610°C تحت الضغط ينصهر كل منهما ويتحول إلى الفوسفور الأبيض ، ولذلك يعتقد أن هذه الصور المختلفة ما هي إلا بلمرات من الفوسفور الأبيض ، وهي سريعاً ما تنحل عند تقطيرها متحولة إلى الفوسفور الأبيض المعتاد .



الفوسفور الأبيض

الفوسفور البنفسجي

الخواص الكيميائية للفوسفور :

تشابه الخواص الكيميائية للفوسفور مع خواص كل من التتروجين والزرنيخ كما تشابه بعض خواصه أيضاً مع الكبريت .

التشابه مع الكبريت :

يعد الفوسفور والكبريت اللافلزيين الوحيدين القابلين للاشتعال في جو من الأكسجين وكذلك في جو من غاز الكلور ، وهما يختلفان عن الكربون في أن الكربون يشتعل في جو من الأكسجين فقط، ولكنه لا يتفاعل مباشرة مع الكلور .

أ- التفاعل مع الأكسجين : يعطي كل من الفوسفور والكبريت مع الأكسجين نوعين من الأكاسيد هما :

ثالث أكسيد الفوسفور P_2O_3 وثنائي أكسيد الكبريت SO_2

وخامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 وثالث أكسيد الكبريت SO_3

وهما يكونان نوعين رئيسيين من الأحماض هما :

حمض الفوسفوروز H_3PO_3 وحمض الكبريتوز H_2SO_3

وحمض الفوسفوريك H_3PO_4 وحمض الكبريتيك H_2SO_4

ب- التفاعل مع الهالوجينات : يتشابه الفوسفور مع الكبريت في تفاعله مع الهالوجينات مثل الكلور ، فهو يكون مركبين هما :

ثالث كلوريد الفوسفور PCl_3 ، وخامس كلوريد الفوسفور PCl_5 بالمقارنة بالكبريت الذي يكون ثاني كلوريد الكبريت SCl_2 ، ورابع كلوريد الكبريت SCl_4 .

ج- التفاعل مع الفلزات : يتحد كل من الفوسفور والكبريت اتحاد مباشرًا بالفلزات وتتكون في حالة الكبريت كبريتيدات مثل كبريتيد النحاس ، على حين تتكون في حالة الفوسفور مركبات تعرف باسم الفوسفيدات "Phosphides" مثل فوسفيد النحاس Cu_3P الذي يستعمل مع النحاس في تكوين أشابة البروتر الفوسفوري . وتختلف الفوسفيدات عن الكبريتيدات في أن بعض الفوسفيدات تنحل في وجود الماء ، ومن أمثلتها فوسفيد الكالسيوم Ca_3P_2 الذي يتفاعل مع الماء مكونًا غاز الفوسفين .



التشابه مع النتروجين والزرنيخ :

يتشابه الفوسفور مع كل من النتروجين والزرنيخ في تكافؤه الثلاثي والخماسي رغم اختلافه عن كل منهما في خواصه الفيزيائية ، ومثال ذلك :

أ- التفاعل مع الهيدروجين : يتحد الفوسفور مع الهيدروجين مكونًا الفوسفين PH_3 وهو يشبه النشادر في صيغته الكيميائية NH_3 ، كما أن له بعض الخواص القاعدية مثل النشادر فهو يكون أملاحًا مثل يوديد الفوسفورنيوم PH_4I ، وهو يشبه أيضًا الأرسين AsH_3 .

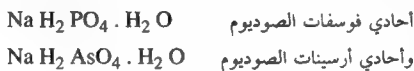
ب- التفاعل مع الأكسجين : يشبه الفوسفور كلا من النتروجين والزرنيخ في تفاعله مع الأكسجين لتكوين الأكاسيد التالية :

الزرنخ	التروجين	الفوسفور
$As_2 O_3$	$N_2 O_3$	$P_2 O_3$
$As_2 O_5$	$N_2 O_5$	$P_2 O_5$

جـ- التفاعل مع الهالوجينات : يشبه الفوسفور التروجين في تكوينه لثالث كلوريد التروجين، كما أنه يشبه الزرنخ في تكوينه لثالث وخامس كلوريد الفوسفور كما يلي:

الزرنخ	التروجين	الفوسفور
NCl_3	$As Cl_3$	PCl_3
—	$As F_5$	PCl_5

وتتشابه أملاح الفوسفات والأرسينات في صيغها الكيميائية، وكذلك في شكلها البلوري ومثال ذلك :



الفوسفين PH_3 :

اكتشف الفوسفين بواسطة « جنجمبر » "Gengembre" عام ١٧٨٣ عندما كان يحاول تحضير « كبد الفوسفور » "Liver of phosphorus" بفعل هيدروكسيد البوتاسيوم في الفوسفور، وهو تفاعل يشبه تفاعل الكبريت مع القلويات، ولكن الفوسفين الناتج ليست له صفات حمضية مثل كبريتيد الهيدروجين؛ ولذلك لا يتفاعل مع القلوي ويتصاعد على هيئة غاز بدلاً من تكوين فوسفيد البوتاسيوم، على حين يتأكسد جزء من الفوسفور إلى الهيو فوسفيت .



ويمكن تحضير الفوسفين أيضاً بتسخين محلول حمض الفوسفوروز حيث يختزل جزء من الحمض إلى الفوسفين ويتأكسد جزء آخر إلى حمض الفوسفوريك



والفوسفين غاز لا لون له يتحول إلى سائل عند - ٨٦°س، ويتجمد عند - ١٣٣°س، وهو سريع الاشتعال ويتحول إلى ماء وخامس أكسيد الفوسفور .



والفوسفين لا يذوب في الماء مثل النشادر ولا يمتص بواسطة القلويات، ولكنه يتفاعل مع الأحماض الهالوجينية مكونًا أملاحًا مثل أملاح الأمونيوم ومن أمثلتها كلوريد الفوسفونيوم وبرومييد الفوسفونيوم ويوديد الفوسفونيوم.



ولا يتكون الفوسفين بالاتحاد المباشر بين الفوسفور والهيدروجين، ولكنه يتفكك إليهما عند إمرار شرارة كهربائية في الغاز.



وهناك هيدريد آخر للفوسفور، وصيغته الكيميائية P_2H_4 ، وهي تشبه صيغة الهيدرازين في حالة النتروجين N_2H_4 ، وهو سائل يغلي عند 57°C تحت ضغط 753 مم زئبق، وهناك أيضًا هيدريد ثالث صيغته الكيميائية $(\text{P}_2\text{H})_n$ ، وهو مادة جامدة صفراء اللون قد تتحد بالنشادر مكونة مركبًا أسود اللون، ويمكن اعتباره هذا الهيدريد مقابلاً لحمض الهيدرازويك N_3H في حالة النتروجين.

أكاسيد الفوسفور

أهم أكاسيد الفوسفور هي:

ثالث أكسيد الفوسفور $(\text{P}_4\text{O}_6)\text{P}_2\text{O}_3$ أكسيد الفوسفوروز.

وثاني أكسيد الفوسفور $(\text{PO}_2)_n$.

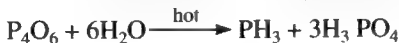
وخامس أكسيد الفوسفور $(\text{P}_4\text{O}_{10})\text{P}_2\text{O}_5$ أكسيد الفوسفوريك.

ثالث أكسيد الفوسفور P_2O_3 :

يمكن تحضير ثالث أكسيد الفوسفور بكميات مناسبة بحرق الفوسفور في حيز محدود من الهواء، أو في تيار بطيء من الهواء، وهو يوجد على صورة مادة بلورية لا لون لها تنصهر عند 23.8°C متحوّلة إلى سائل يغلي عند 173°C في جو من غاز النتروجين حتى لا يتحول إلى خامس أكسيد الفوسفور. وعند تعيين كثافته البخارية وجد أن صيغته الجزيئية هي P_4O_6 ، وهو يشبه في ذلك فوق أكسيد النتروجين N_2O_4 . ويعد ثالث أكسيد الفوسفور أنهيدريدًا لحمض الفوسفوروز، فهو يذوب في الماء البارد مكونًا حمض الفوسفوروز H_2PO_3 .



ويختلف التفاعل عند استخدام الماء الساخن، وهو يكون في هذه الحالة ناتجين هما الفوسفين الذي يشتعل في الهواء، وحمض الفوسفوريك..



وينحل ثالث أكسيد الفوسفور عند تسخينه إلى درجة حرارة أعلى من ٢٠٠°س كما أنه ينحل ببطء بواسطة الضوء. وهو يتوهج في وجود الأكسجين ويشتعل فيه عند ٤٠°س متحولاً إلى خامس أكسيد الفوسفور..



ولكنه عندما يكون نقياً لا يتحد بالأكسجين في درجات حرارة أقل من ٢٠٠°س. ويتحد ثالث أكسيد الفوسفور مع غاز كلوريد الهيدروجين مكوناً خليطاً من ثلاثي كلوريد الفوسفور وحمض الفوسفوروز..



كذلك يتفاعل مع خامس كلوريد الفوسفور مكوناً خليطاً من ثلاثي كلوريد الفوسفور، وأوكسي كلوريد الفوسفور..



ويتفاعل أيضاً ثالث أكسيد الفوسفور مع الكحول بعنف حتى أن الخليط قد يشتعل في درجات الحرارة العادية، وعند التحكم في معدل التفاعل يتكون ثنائي إثيل الفوسفيت "diethyl phosphite".



ثنائي إثيل الفوسفيت

ثاني أكسيد الفوسفور $(\text{PO}_2)_n$:

يتكون ثاني أكسيد الفوسفور عند تسخين ثالث أكسيد الفوسفور في أنبوبة مغلقة إلى ٤٤٠°س، ويتفكك ثلاثي الأكسيد في هذه الحالة إلى الفوسفور وثنائي أكسيد الفوسفور.



ويتسامى ثاني أكسيد الفوسفور إلى بلورات لا لون لها عند تسخينه في أنبوبة مغلقة إلى ١٨٠°س، وهو يذوب في الماء مكوناً محلولاً حمضياً يحتوي على كل من حمض الفوسفوروز وحمض الفوسفوريك.

خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 :

يعرف أيضاً باسم أنهيدريد الفوسفوريك، وهو يتكون عند حرق الفوسفور في الهواء أو في جو من الأكسجين. والتفاعل بين الفوسفور والأكسجين تفاعل طارد للحرارة.



وخامس أكسيد الفوسفور مسحوق أبيض يمكن تنقيته بتقطيره فوق البلاتين، وفي تيار من غاز الأكسجين، وهو يذوب في الماء مع انطلاق قدر كبير من الحرارة مكوناً حمض ميتافوسفوريك HPO_3 أولاً، ثم حمض الفوسفوريك، ويمكن تصوره حدوث التفاعل على خطوتين كما يلي:



وخامس أكسيد الفوسفور سريع التميع في الهواء، ولهذا فهو يعد من أفضل المواد الماصة للماء، ويستخدم في تجفيف كثير من المواد أو في نزع عناصر الماء من بعض المركبات.

الأحماض الأكسجينية للفوسفور

يكون الفوسفور عدة أحماض أكسجينية أهمها:

Hypophosphorous Acid	H_3PO_2	حمض الهيبوفوسفوروز
Phosphorous Acid	H_3PO_3	حمض الفوسفوروز
Orthophosphoric Acid	H_3PO_4	حمض أورثوفوسفوريك
Metaphosphoric Acid	HPO_3	حمض ميتافوسفوريك
Pyrophosphoric Acid	$H_4P_2O_7$	حمض بايروفوسفوريك
Perdiphosphoric Acid	$H_4P_2O_8$	حمض فوق ثنائي الفوسفوريك
Permonophosphoric Acid	H_3PO_5	حمض فوق أحادي الفوسفوريك

حمض الهيوفوسفوروز H_3PO_2 :

تعرف أملاح هذا الحمض باسم «الهيوفوسفيتات» "Hypophosphites"، ويمكن تحضيرها بتفاعل الفوسفور مع بعض القلويات مثل هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الباريوم.



هيوفوسفيت الباريوم

ويمكن إطلاق الحمض من هيوفوسفيت الباريوم بواسطة حمض الكبريتيك، وبعد فصل كبريتات الباريوم بالترشيح؛ يركّز السائل الشرايبي الناتج تحت الضغط المخفف، وهو يعطي عند تبريده بلورات من حمض الهيوفوسفوروز تنصهر عند 26.5°C .



وينحل حمض الهيوفوسفوروز عند تسخينه إلى الفوسفين، وحمض الفوسفوريك.



كما أنه يتأكسد بسهولة بواسطة بعض المواد المؤكسدة متحولاً إلى حمض الفوسفوريك، ولهذا فهو يعد عامل اختزال، ومثال ذلك أنه يختزل كلوريد الزئبق إلى كلوريد الزئبقوز، كما تستخدم أملاحه في ترسيب الفضة والذهب من محاليلها.

حمض الفوسفوروز H_3PO_3 :

يحضر حمض الفوسفوروز بترك الفوسفور المندى بالماء ليتوهج في الهواء، ويحضر بطريقة أفضل بتفاعل ثالث كلوريد الفوسفور مع الماء.



ويشبه حمض الفوسفوروز حمض الهيوفوسفوروز في تأثره بالحرارة فهو ينحل عند تسخينه بشدة إلى الفوسفين، وحمض الفوسفوريك.



وهو أيضاً عامل مختزل قوي، فهو يختزل كلوريد الزئبق إلى كلوريد الزئبقوز.



ولهذا السبب فهو سريعاً ما يتأكسد إلى حمض الفوسفوريك إذا ترك معرضاً لأكسجين الهواء.

وحمض الفوسفوروز حمض ثلاثي القاعدية، وتعرف أملاحه باسم الفوسفيتات "phosphites"، ويمكن أن يحل الفلز محل كل ذرات هيدروجين الحمض مكوناً M_3PO_3 ، ولكن أغلب الفوسفيتات تتكون بإحلال الفلز محل ذرتين فقط من ذرات الهيدروجين M_2HPO_3 .

أحماض الفوسفوريك:

هناك ثلاثة أنواع من أحماض الفوسفوريك هي حمض أورثوفوسفوريك، وحمض ميتافوسفوريك، وحمض بايرو فوسفوريك.

١ - حمض أورثوفوسفوريك H_3PO_4 :

يعرف عادة باسم حمض الفوسفوريك، وهو يحضر بتأثير حمض الكبريتيك المركز على فوسفات الكالسيوم.



كما يمكن تحضيره بأكسدة الفوسفور الأحمر بـحمض النتريك.

ويمكن الحصول على حمض الفوسفوريك على هيئة بلورات شفافة تنصهر عند 42°C ، وذلك بتبخير محلول الحمض المركز تحت الضغط المخلخل فوق حمض الكبريتيك.

ويطلق اسم أورثو على الأحماض التي يكون ما بها من ذرات الهيدروجين والأكسجين على هيئة مجموعات هيدروكيل $O=P(OH)_3$ ، وحمض أورثوفوسفوريك حمض ثلاثي القاعدة، وهو يكون ثلاثة أنواع من أملاح الفوسفات، ومثال ذلك:

- فوسفات ثلاثي الصوديوم Trisodium phosphate
(قلوية) $(Na_3PO_4 \cdot 2H_2O)$

- وفوسفات ثنائي الصوديوم Disodium hydrogen phosphate
 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (متعادلة)

- وفوسفات أحادي الصوديوم Monosodium hydrogen phosphate
 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (حمضية)

وفوسفات ثلاثي الصوديوم قلوية التأثير، وهي تنحل في وجود الأحماض حتى في وجود حمض الكربونيك مكونة فوسفات ثنائي الصوديوم.



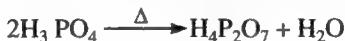
أما فوسفات ثنائي الصوديوم فهي متعادلة التأثير بالنسبة للفينولفثالين، ولكنها حمضية التأثير بالنسبة للمثيل البرتقالي، وهي تتفاعل مع نترات الفضة مكونة محلولاً حمضياً نتيجة لترسيب فوسفات ثلاثي الفضة وتكون حمض التريك.



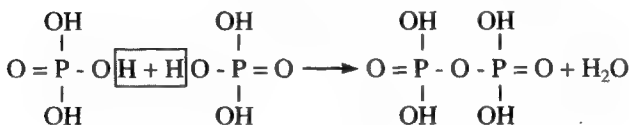
أما فوسفات أحادي الصوديوم NaH_2PO_4 فهي حمضية التأثير بالنسبة لعباد الشمس.

ب - حمض بايروفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:

يحضر حمض بايروفوسفوريك بتسخين حمض أورثوفوسفوريك إلى 215°C ؛ حيث يفقد جزيئين من الحمض فيما بينهما جزيئاً واحداً من الماء.



ويمكن تصور صيغة الحمض التركيبية كما يلي:



حمض بايروفوسفوريك

وحمض بايروفوسفوريك مادة جامدة لا لون لها، تنصهر عند 61°C ، وهو يعطي سلسلة من أملاح البايروفوسفات، وتحضر أملاحه بتسخين أملاح الفوسفات أحادية الهيدروجين، مثل فوسفات ثنائي الصوديوم التي تفقد جزيئاً واحداً من الماء مكونة بايروفوسفات الصوديوم.



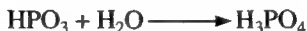
ج - حمض ميتافوسفوريك HPO_3 :

يحضر حمض ميتا فوسفوريك بتسخين حمض أورثوفوسفوريك عند درجة حرارة عالية، وينتج حمض ميتافوسفوريك في هذه الحالة على هيئة كتلة زجاجية، ونظراً لتطايره عند تسخينه لدرجة الاحمرار فيعد ظهور أبخرة بيضاء دليلاً على تكون حمض الميتافوسفوريك.

ويعد حمض الميتافوسفوريك أول نواتج تفاعل خامس أكسيد الفوسفور مع الماء .



ويتحول حمض الميتافوسفوريك إلى حمض الأورثوفوسفوريك عند معاملته بالماء ، ويتم هذا التحول بسرعة مع الماء المغلي .



ويختلف حمض ميتافوسفوريك عن كل من حمض أورثوفوسفوريك وحمض بايروفوسفوريك في أنه يكون راسب بيضاء مع محاليل كلوريد الكالسيوم وكلوريد الباريوم .

وتحضر أملاح الميتافوسفات إما بالاتحاد المباشر بين الحمض وأحد القلويات ، أو بتسخين الفوسفات ثنائية الهيدروجين مثل فوسفات أحادي الصوديوم .



ميتافوسفات الصوديوم فوسفات أحادي الصوديوم

وتظهر الميتافوسفات الناتجة في هذا التفاعل على هيئة كتلة زجاجية يمكن أن تنصهر معها أكاسيد الفلزات مكونة ألوانًا مميزة ؛ ولهذا فهي تستخدم في الاختبارات الجافة مثلها في ذلك مثل خرقة البوراكس .

أحماض فوق الفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$, H_3PO_5

تشبه أحماض فوق الفوسفوريك أحماض فوق الكبريتيك ، وهي تكون بالتحليل الكهربائي لمحاليل فوسفات ثنائي البوتاسيوم K_2HPO_4 التي تحتوي على قليل من ثاني كرومات البوتاسيوم لمنع اختزال المركبات المتكونة عند الكاثود ، ويتكون في هذا التفاعل :

أ - أملاح حمض فوق أحادي الفوسفوريك H_3PO_5 ، التي تطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم المحمض بـ حمض الكبريتيك ، وهي تشبه في ذلك حمض كارو (حمض فوق أحادي الكبريتيك H_2SO_5) .

ب - أملاح حمض فوق ثنائي الفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ ، وهي أيضًا تطلق اليود من محلول يوديد البوتاسيوم ، وأملاح هذا الحمض ثابتة إلى حد كبير ، ويشبه هذا الحمض حمض فوق ثنائي الكبريتيك $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

مركبات الفوسفور مع الهالوجينات

يكون الفوسفور نوعين من المركبات مع الهالوجينات يكون فيها الفوسفور ثلاثي التكافؤ وخماسي التكافؤ.

مركبات الفوسفور مع الفلور:

يحضر ثالث فلوريد الفوسفور بتفاعل ثالث فلوريد الزرنيخ مع ثالث كلوريد الفوسفور.



وثالث فلوريد الفوسفور غاز لا لون له، يتحول إلى سائل بالتبريد عند -١٦٠°س، ويغلي عند -٩٥°س، وهو لا يدخن في الهواء؛ فهو أكثر ثباتاً من بقية هاليدات الفوسفور، ولا يتأثر كثيراً بالماء.

ويحضر خامس فلوريد الفوسفور بنفس الأسلوب، وذلك بتفاعل ثالث فلوريد الزرنيخ مع خامس كلوريد الفوسفور.



وخامس فلوريد الفوسفور غاز لا لون له، يتحول إلى سائل بالتبريد، يغلي عند -٧٥°س، وهو أيضاً على قدر كبير من الثبات.

مركبات الفوسفور مع الكلور:

يتكون ثالث كلوريد الفوسفور بالاتحاد المباشر بين غاز الكلور والفوسفور الأبيض أو الأحمر، كما يتكون في هذا التفاعل قدر من خامس كلوريد الفوسفور، ولذلك يسخن ناتج التفاعل مع قليل من الفوسفور الأحمر للتخلص من خامس كلوريد الفوسفور.



وثالث كلوريد الفوسفور سائل لا لون له يغلي عند -٧٦°س، ويتحول إلى مادة جامدة عند -١٢°س، ويتصف برائحته النفاذة، وهو يدخن في الهواء ويتحلل بالماء إلى حمض الفوسفوروز وحمض الهيدروكلوريك.



ولذلك فهو يستخدم لتحضير حمض الفوسفوروز.

ويحضّر خامس كلوريد الفوسفور بإمرار غاز الكلور على ثالث كلوريد الفوسفور .



ويحضّر كذلك بإذابة الفوسفور في ثاني كبريتيد الكربون، ثم يمرر غاز الكلور في هذا المحلول بعد تبريده جيداً، وينفصل خامس كلوريد الفوسفور على هيئة بلورات صفراء باهتة اللون تنصهر عند ١٤٨°س في أنبوبة مغلقة .

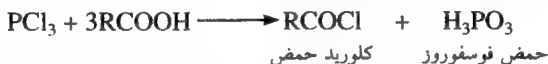
ويدخن خامس كلوريد الفوسفور في الهواء، وهو يتحلل بالماء مكوناً أولاً أوكسي كلوريد الفوسفور، الذي ينحل بعد ذلك إلى حمض الفوسفوريك وحمض الهيدروكلوريك .



وأوكسي كلوريد الفوسفور سائل لا لون له، يدخن في الهواء، ويغلي عند ١٠٨°س ويتحول إلى مادة جامدة عند +١°س، ويعتبر تفاعل خامس كلوريد الفوسفور مع الماء من أهم طرق تحضيره، وهو ينحل في وجود الماء طبقاً للمعادلة التالية :



ويستخدم كل من ثالث كلوريد الفوسفور وخامس كلوريد الفوسفور في الكيمياء العضوية لاستبدال مجموعة الهيدروكسيل بذرة كلور كما يلي :



مركبات الفوسفور مع البروم واليود:

يحضر ثالث بروميد الفوسفور PBr_3 بإضافة البروم إلى الفوسفور في وجود البنزين أو ثاني كبريتيد الكربون، وهو سائل لا لون له يغلي عند ١٧٢°س، ويتحول إلى مادة جامدة عند -٤١°س، ويتفاعل مع زيادة من البروم مكوناً خامس بروميد الفوسفور PBr_5 ، الذي يفصل على هيئة بلورات صفراء تنصهر عند ١٠٦°س، وتتحول إلى بلورات حمراء عند تعرضها للضوء، ويعتقد أنها تتكون من سابع بروميد الفوسفور PBr_7 ، وهي تشبه المادة التي تتكون عند إضافة البروم إلى خامس بروميد الفوسفور في أنبوبة مغلقة .

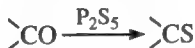
ويحضر ثالث يوديد الفوسفور PI_3 بتفاعل اليود مع الفوسفور في وجود ثاني كبريتيد الكربون، ويتفصل من المحلول على هيئة بلورات حمراء تنصهر عند ٦١س.

مركبات الفوسفور مع الكبريت والنتروجين

يتحد الفوسفور مع الكبريت عند صهرهما معاً لتكوين عدة كبريتيدات للفوسفور أهمها خامس كبريتيد الفوسفور P_2S_5 الذي يتبلور من ثاني كبريتيد الكربون على هيئة بلورات صفراء تنصهر عند ٢٩٠س، وتغلي عند ٥١٥س.

ويتكون في هذا التفاعل أيضاً ثالث كبريتيد الفوسفور P_2S_3 الذي يوجد على هيئة بلورات معينة الشكل تنصهر عند ٢٩٦س، وتغلي عند ٤٠٨س.

ويستخدم خامس كبريتيد الفوسفور في الكيمياء العضوية لاستبدال الأكسجين بالكبريت.



ويتكون نتريد الفوسفور PN عند إمرار شرارة كهربائية في إناء مملوء بغاز النتروجين ومغطى سطحه الداخلي بطبقة من الفوسفور.

الزرنينخ (As) Arsenic

الزرنينخ عنصر من أشباه الفلزات ، اكتشف عام ١٢٥٠ بواسطة «ألبرتوس ما جنس» "Albertus Magnus" ، وهو يوجد على هيئة كبريتيدات مثل As_2S_3 ، AsS وكذلك في بعض كبريتيدات الفلزات الأخرى حيث تحل ذرة زرنينخ محل إحدى ذرات الكبريت كما في «المسبك» "Mispickel" $Fe S As$ كما قد يوجد في بعض الزرنينخيدات $Arsenides$ مثل ارسنيد (زرنينخيد) الكوبلت $CoAs_2$ ، وأيضاً على هيئة شوائب في كل من الأنثيمون والزموت .

تحضير الزرنينخ :

يحضر الزرنينخ باختزال أكسيد الزرنينخوز بواسطة الكربون .



كما يمكن الحصول عليه بتقطير بعض الكبريتيدات المحتوية على الزرنينخ مثل «المسبك» .



الخواص الفيزيائية للزرنينخ :

الزرنينخ عنصر متبلور كثافته ٥,٧ جم/سم^٣ وله بريق فلزي متوسط ، وهو ينصهر عند ٨١٤س (في أنبوبة مغلقة) ولكنه يتسامي عادة دون أن ينصهر . والزرنينخ عدده الذري ٣٣ ، ووزنه الذري ٧٤,٩٢١٦ ، وله صورة تأصلية لا فلزية تنتج بالتبريد السريع لأبخرته وتظهر على هيئة مسحوق أصفر سهل الذوبان في ثاني كبريتيد الكربون ، ولكن سريعاً ما تتحول هذه الصورة اللافلزية إلى صورة فلزية عند تسخينها أو عند تعريضها للضوء . وهناك أيضاً صورة بنية اللون ، وأخرى رمادية اللون للزرنينخ .

الخواص الكيميائية للزرنينخ :

الزرنينخ ثلاثي التكافؤ في أغلب مركباته ، مثل $As Cl_3$ ، $As_2 O_3$ ، ولكنه يكون خماسي التكافؤ في بعض هذه المركبات مثل $As_2 O_5$.

١ - التفاعل مع الأكسجين :

لا يتأكسد الزرنينخ بسهولة في الهواء عند درجات الحرارة العادية ، ولكنه يشتعل عند تسخينه في الهواء مكوناً ثالث أكسيد الزرنينخ (أكسيد الزرنينخوز $As_2 O_3$) .
وعادة ما يحضر أكسيد الزرنينخوز بتحريض خامات الزرنينخ ثم تبريد الأبخرة المتطايرة

من الأكسيد. وأكسيد الزرنيخوز شحيح الذوبان في الماء ، وهو يذوب في الماء بنسبة لا تزيد على ١,٥ ٪ عند ١٥° س . ويتسامى أكسيد الزرنيخوز عند تسخينه إلى ٢٠٠°س، وهو يتصف بخواصه المترددة فهو يذوب في حمض الهيدروكلوريك مكوناً ثالث كلوريد الزرنيخ .



كما يذوب في القلويات مكوناً أملاح الأرسينيت مثل أرسينيت الصوديوم "Sodium Arsenite" ويكون فيها الزرنيخ العنصر الحمضي .



أرسينيت الصوديوم

وثالث أكسيد الزرنيخ (أكسيد الزرنيخوز) سام ، ولذلك يستخدم في تحضير بعض المبيدات وسم الفئران ، ويستعمل أحياناً في صناعة الخزف ، كما يستخدم في حفظ الأخشاب ، ومادة مرسخة في عمليات الصباغة .

وتعد أملاح الأرسينيت ، مثل أرسينيت الصوديوم أملاحاً للحمض الافتراضي H_3AsO_3 ، ولبعض هذه الأملاح أهمية خاصة مثل أرسينيت النحاس Cu HAsO_3 ، وهي تحضر بالتبادل المزدوج بين كبريتات النحاس وأكسيد الزرنيخوز الذائب في كربونات الصوديوم ، واستعملت خضاباً أخضر اللون تحت اسم « أخضر شيل » "Scheele's Green" ، كما استعمل خليطاً من أرسينيت النحاس وأستيات النحاس تحت اسم « أخضر شفاينفورت » "Schweinfurt Green" .

أما أكسيد الزرنيخيك (خامس أكسيد الزرنيخ) فيحضر بأكسدة أكسيد الزرنيخوز As_2O_3 (الذي يعرف أحياناً باسم أبيض الزرنيخ) بواسطة حمض النتريك ، وهو عبارة عن مسحوق متميع أبيض اللون يكون أملاحاً مع القلويات مثل أرسينات الصوديوم "Soduim Arsenate" Na_3AsO_4 .



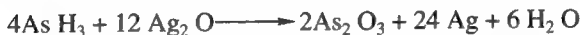
٢ - التفاعل مع الهيدروجين :

الأرسين AsH_3 : لا يتفاعل الزرنيخ مباشرة مع الهيدروجين ، ولكن يمكن تحضير هيدريد الزرنيخ الذي يعرف باسم « الأرسين » "Arsine" عند توليد غاز الهيدروجين في ملاصقة سطح الفلز ، والأرسين غاز لا لون له ، شديد السمية ، يتحول إلى سائل عند - ٥٥°س ويتجمد عند - ١١٥°س ، وهو يتحلل بالتسخين إلى الزرنيخ والهيدروجين



وتفاعل الانحلال السابق هو الأساس في الاختبار المعروف باسم « اختبار مارش » "Marsh's Test" المستخدم في الكشف عن تكون الزرنيخ . ويتفاعل الأرسين مع الأكسجين ، وهو يعطي فلز الزرنيخ والماء عندما تكون كمية الأكسجين غير كافية ، ولكنه يعطي أكسيد الزرنيخوز وأكسيد الزرنيخيك عند وجود وفرة من الأكسجين .

ويمكن إزالة الأرسين من خليط من الغازات بإمرار الخليط في محلول أحد أملاح الفضة الذائبة ، ويتأكسد الأرسين في هذا التفاعل إلى أكسيد الزرنيخوز و يترسب فلز الفضة .



التفاعل مع الهالوجينات : يحضر ثالث كلوريد الزرنيخ بالاتحاد المباشر بين غاز الكلور والزرنيخ .



كما يحضر أيضاً بفعل حمض الهيدروكلوريك المركز في أكسيد الزرنيخوز .



وثالث كلوريد الزرنيخ الذي يعرف أيضاً باسم كلوريد الزرنيخوز ، سائل لا لون له يغلي عند ١٣٠° س ، وينحل في وجود قدر كبير من الماء إلى أكسيد الزرنيخوز وحمض الهيدروكلوريك ، ويتضح بذلك أن التفاعل السابق تفاعل انعكاسي ولذلك يستخدم حمض الهيدروكلوريك المركز في هذا التفاعل .

ويحضر خامس كلوريد الزرنيخ الذي يعرف أيضاً باسم كلوريد الزرنيخيك بتفاعل كلوريد الزرنيخوز مع غاز الكلور عند درجة حرارة منخفضة جداً .



وكلوريد الزرنيخيك مادة صفراء متبلورة تنصهر عند ٤٠° س ، وسريعاً ما تتفكك عند وصول درجة الحرارة إلى ٢٥° س .

ويكون الزرنيخ مركبات مع الهالوجينات الأخرى منها :

ثالث فلوريد الزرنيخ : As F_3 وهو سائل مدخن يחדش الزجاج .

خامس فلوريد الزرنيخ : $As F_5$ وهو غاز لا لون له يسيل عند $-53^{\circ}C$ س إلى سائل أصفر وهو يخدش الزجاج أيضاً .

ثالث بروميد الزرنيخ : $As Br_3$ وهو مادة صلبة لا لون لها تنصهر عند $20^{\circ}C$ س .
ثالث يوديد الزرنيخ : $As I_3$ ويوجد على هيئة بلورات حمراء تنصهر عند $146^{\circ}C$ س ويتحول إلى خامس يوديد الزرنيخ في وجود زيادة من اليود ، ويوجد على هيئة بلورات بنية اللون تنصهر عند $70^{\circ}C$ س .

التفاعل مع الكبريت:

يحضر أحادي كبريتيد الزرنيخ $As S$ بتسخين بيريت الحديد مع المسبكل المحتوي على الزرنيخ .



ويمكن تحضيره أيضاً بالاتحاد المباشر بين الزرنيخ والكبريت ، وهو يحترق عند تسخينه في الهواء مكوناً أكسيد الزرنيخوز .



ويتفاعل مع الكلور مكوناً ثالث كلوريد الزرنيخ



ويحضر ثالث كبريتيد الزرنيخ $As_2 S_3$ بتسخين خليط مناسب من الكبريت والزرنيخ .



كما يمكن تحضيره بإمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول محمض من كلوريد الزرنيخوز ، ويترسب ثالث كبريتيد الزرنيخ على هيئة راسب أصفر اللون .



ويتحول لون هذا الراسب الأصفر إلى اللون الأحمر عند $170^{\circ}C$ س ، ثم ينصهر عند $300^{\circ}C$ س ، وهو لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك ويذوب في حمض النتريك، كما يذوب في محاليل الكبريتيدات القلوية ، مثل كبريتيد البوتاسيوم مكوناً ثيوآرسينيت البوتاسيوم (ثيوميتارسينيت البوتاسيوم).



Potassium Thiometarsenite

وهو يذوب كذلك في القلويات مكوناً خليطاً من الميتارسينيت وثيوميتارسينيت.



ثيوميتارسينيت ميتارسينيت

ويحضر خامس كبريتيد الزرنيخ $\text{As}_2 \text{S}_5$ بتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع ثيوأرسينات.



Thioarsinate

ثيو أرسينات

ولا يذوب خامس كبريتيد الزرنيخ في الماء ، ولكنه يذوب في الكبريتيدات القلوية مكوناً ثيوأرسينات مثل ثيوأرسينات الصوديوم.



ثيو أرسينات الصوديوم

الأنتيمون (Sb) Antimony

أهم خامات الأنتيمون هو كبريتيد الأنتيمون ($Sb_2 S_3$) الذي يوجد في صورة معدن رمادي أو أسود اللون وله بريق فلزي ، ويعرف باسم الأنتيمونيت "Antimonite" أو ألسنتيت "Stibnite".

ويوجد الأنتيمون في خامات أخرى مثل ثيو أنتيمونيت النحاسوز ($3 Cu_2 S, Sb_2 S_3$) أو ثيو أنتيمونيت الفضة ($3 Ag_2 S, Sb_2 S_3$) ، وهي تستعمل مواد خام في تحضير النحاس والفضة أيضاً .

ويحضر الأنتيمون الفلزي باحتزال كبريتيد الأنتيمون بفلز الحديد



ويفصل كبريتيد الحديد الناتج على هيئة خبث ، ثم ينقى الأنتيمون الذي يحتوي على قليل من الزرنيخ بتسخينه مع بعض أملاح الصوديوم ، مثل كربونات الصوديوم لإزالة الزرنيخ على هيئة زرنیخات الصوديوم .

الخواص الفيزيائية للأنتيمون :

الأنتيمون فلز هش عدده الذري ٥١ ، ووزنه الذري ١٢١,٧٥ ، وهو يشبه الفضة في لونه وفي لمعانه ، ينصهر عند ٦٣٠,٥ °س ، ويغلي عند ١٦٣٥ °س . اكتشف عام ١٦٠٤ بواسطة « فالتاين » " B . Valentine " . ويصلي الأنتيمون بعض الخواص التأصلية ، فله صورة لا فلزية على هيئة مسحوق أصفر اللون .

الخواص الكيميائية للأنتيمون :

مركباته مع الأكسجين : الأنتيمون الفلزي لا يتأكسد في الهواء ، ولكنه يحترق عند تسخينه مكوناً أكسيد الأنتيمونوز ($Sb_2 O_3$) ، كما يتكون هذا الأكسيد عند إحراق كبريتيد الأنتيمون في الهواء . وأكسيد الأنتيمونوز مسحوق بني اللون لا يذوب في حمض النتريك المخفف ولا في حمض الكبريتيك المخفف ، ويذوب في حمض النتريك المركز مكوناً نترات قاعدية تركيبها $Sb_4 O_6 N_2 O_5$. وهو يذوب أيضاً في القلويات مكوناً أملاح الأنتيمونيت ، مثل ميتا أنتمونيت الصوديوم "Sodium metan-timonite" ($Na Sb O_2 . 3H_2 O$) ، وتعرف هدرات هذا الأكسيد باسم حمض الأنتيمونوز "Antimonious Acid" ($H_3 Sb O_3$) .

ويوجد رابع أكسيد الأنتيمون ($Sb_2 O_4$) طبيعياً على هيئة « مغرة الأنتيمون » " Artimony Ochre " ، كما يتكون هذا الأكسيد بتسخين أكسيد الأنتيمونوز في

الهواء ، أو بأكسدة الأنثيمون بحمض النتريك . ويوجد رابع أكسيد الأنثيمون على هيئة مسحوق لا لون له يتحول بالتسخين إلى اللون الأصفر .

ويتكون خامس أكسيد الأنثيمون (Sb_2O_5) الذي يعرف باسم أكسيد الأنثيمونيك ، بتأثير حمض النتريك على الأكاسيد السابقة ، وهو مسحوق أصفر اللون له تأثير حمضي على عباد الشمس ، وهو يكون عدة هدرات مع الماء ، ومن أمثلتها حمض أورثوأنثيمونيك (H_3SbO_4) وحمض ميتا أنثيموتيك $HSbO_3$.

مركباته مع الهيدروجين : يتكون مركب الاستين "Stibine" (SbH_3) بتأثير الهيدروجين المولد حديثاً على سطح الفلز ، وهو غاز في درجات الحرارة العادية ولا لون له ، وهو سريع الانحلال بتأثير الحرارة ، ويكون مرآة من فلز الأنثيمون على سطح إناء التفاعل . ويتحول الاستين إلى سائل بالتبريد يغلي عند $-17^\circ C$ وهو شديد السمية ويحترق في الهواء مكوناً سحباً بيضاء من أكاسيد الفلز .

مركباته مع الهالوجينات : يحضر ثالث كلوريد الأنثيمون $SbCl_3$ المعروف باسم "زبد الأنثيمون" بتفاعل غاز الكلور مباشرة مع الفلز أو مع كبريتيد الأنثيمون ، وهو عبارة عن مركب متبلور ينصهر عند $73^\circ C$ ويغلي عند $223^\circ C$ ، وهو يذوب في قدر صغير من الماء أو في حمض الهيدروكلوريك المخفف ، ولكن عند تخفيفه بالماء يترسب راسب أبيض من أوكسي كلوريد الأنثيمون $SbOCl$. ويتفاعل ثالث كلوريد الأنثيمون مع النشادر مكوناً مترابك صيغته $SbCl_3 \cdot NH_3$ ولكن هذا المترابك ينحل بالتسخين .

ويحضر خامس كلوريد الأنثيمون بإمرار غاز الكلور في ثالث كلوريد الأنثيمون المنصهر ، وهو سائل في درجات الحرارة العادية ويتحول بالتبريد إلى بلورات تنصهر عند $4^\circ C$. وينحل خامس كلوريد الأنثيمون بالحرارة إلى كل من الكلور وثالث كلوريد الأنثيمون .



وهو يكون هدرات مع الماء مثل $SbCl_5 \cdot H_2O$ ، $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ ، وهي تنحل بالتسخين مكونة حمض الأنثيمونيك "Antimonic Acid" H_3SbO_4 .

أما رابع كلوريد الأنثيمون وهو متوسط بين الكلوريدين السابقين ، فلا يعرف في حالته الحرة ولكن بعض الأملاح الثنائية مثل Rb_2SbCl_6 تم تكوينها عند تفاعل أحد الكلوريدات القلوية مع خليط من ثالث كلوريد وخامس كلوريد الأنثيمون في وجود حمض الهيدروكلوريك .

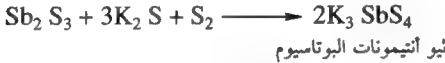
مركباته مع الكبريت :

يعرف ثلاثي كبريتيد الأنثيمون (ثنائي الأنثيمون ثلاثي الكبريتيد) $Sb_2 S_3$ باسم إستينيت ويتميز بلسونه الأسود وبريقة الفلزي ، وينصهر عند ٥٥٥ س ، ويمكن تحضيره عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول محمض من ثالث كلوريد الأنثيمون ، وهو يترسب في هذه الحالة على هيئة راسب برتقالي اللون ، ولكنه يتحول إلى اللون الأسود عند تسخينه إلى ٢٠٠ س .

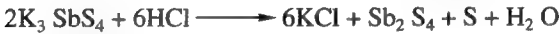
ويذوب ثلاثي كبريتيد الأنثيمون في القلويات مكونًا خليطًا من الثيوأنثيمونيت والميتاأنثيمونيت .



ويذوب أيضًا في الكبريتيدات القلوية مكونًا ثيو أنثيمونات .



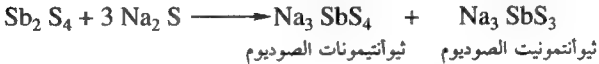
أما ثاني كبريتيد الأنثيمون SbS_2 الذي يعرف أيضًا باسم ثنائي الأنثيمون رباعي الكبريتيد $Sb_2 S_4$ فيحضر على هيئة راسب أصفر ضارب إلى الحمرة عند معاملة ثيوأنثيمونات بأحد الأحماض .



وينحل ثاني الكبريتيد بالحرارة إلى ثنائي الأنثيمون ثلاثي الكبريتيد والكبريت .



ويذوب ثاني الكبريتيد في الكبريتيدات القلوية مكونًا خليطًا من الثيوأنثيمونيت والثيوأنثيمونات .



استعمالات الأنثيمون :

يكون الأنثيمون عدة مركبات مع فلزات أخرى مثل $Cu_2 Sb$ ، $NiSb$ ويكون فيها ثنائي التكافؤ ، وهو يكون أيضًا مركبات مع فلزات أخرى يكون فيها ثلاثي وخماسي

التكافؤ مثل $\text{Cu}_3 \text{Sb}$ ، $\text{Ag}_3 \text{Sb}$ ، $\text{Ni}_5 \text{Sb}_2$ ، وتستخدم بعض هذه المركبات في زيادة صلادة الحديد والصلب .

وتصنع أيضاً من الأنتيمون سبيكة (أشابة) مع الرصاص تعرف باسم فلز الطباعة "Type Metal" وتحتوي على ١٥ - ٣٠ ٪ من الأنتيمون ، وتضاف إليها أحياناً نسبة من البزموت والقصدير .

كذلك يدخل الأنتيمون في صنع أشابة مع القصدير تعرف باسم فلز برتانيا "Britania Metal" ، وهي تحتوي على ٥ - ١٠ ٪ من الأنتيمون ، وتستخدم في صنع بعض المنتجات التي يغطي سطحها بالقصدير ، كما تصنع منه سبيكة المحاور Bearing metal وهي تتكون من ٨٥ ٪ من القصدير ، و ١٠ ٪ من الأنتيمون ، و ٥ ٪ من النحاس .

البزموت (Bi) Bismuth

يوجد البزموت في بعض الأحيان في حالته الفلزية، ولكنه غالبًا ما يكون مختلطًا ببعض الأنثيمون والزرنيخ، ويوجد أيضًا على هيئة ثلاثي الكبريتيد Bi_2S_3 الذي يعرف باسم البزموتيت، وهو يشبه الأستبنيت، ولكنه نادر الوجود.

ويحضر البزموت الفلزي بصهره للتخلص من الشوائب غير الفلزية ثم ينقى بعد ذلك بصهره مرة أخرى تحت نترات البوتاسيوم للتخلص من كل ما به من أنثيمون وزرنيخ، حيث يتحول كل منهما في هذه العملية إلى أنثيمونات وأرسينات البوتاسيوم. ويمكن الحصول على بزموت نقي باختزال أكسيد البزموت بالهيدروجين.

الخواص الفيزيائية للبزموت:

البزموت فلز لامع رمادي اللون، عدده الذري ٨٣، ووزنه الذري ٢٠٨،٩٨٠، وهو ينصهر عند ٢٧١ س، ويغلي عند ١٥٦٠ س، وهو يتبلور عند تبريد مصهوره في بلورات مربعة الشكل ذات ثلاثة أبعاد، تبلغ كثافته نحو ٩،٨ جم/سم^٣، واكتشف عام ١٧٥٣ بواسطة «جيوفروي» "C. Geoffroy".

الخواص الكيميائية للبزموت:

يحترق البزموت في الهواء مكونًا الأكسيد Bi_2O_3 ، وهو لا يتأثر كثيرًا بحمض الهيدروكلوريك، ولكنه يذوب في حمض النتريك مكونًا نترات البزموت $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ، كما يذوب في حمض الكبريتيك المركز الساخن مكونًا كبريتات البزموت $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ التي تتحول إلى الكبريتات القاعدية عند التخفيف بالماء، وتركيبها $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، كذلك تتحول نترات البزموت بالماء إلى النترات القاعدية $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ ، ويكون البزموت كذلك كربونات قاعدية كما يكون فوسفات البزموت BiPO_4 ، وأرسينات البزموت BiAsO_4 .

مركباته مع الأكسجين:

يتكون أحادي أكسيد البزموت BiO بتسخين أكزالات البزموت القاعدية.



ويتحول أحادي الأكسيد إلى ثلاثي الأكسيد ثنائي البزموت عند تسخينه في الهواء.



ويوجد ثالث أكسيد البزموت Bi_2O_3 طبيعيًا على هيئة مسحوق أصفر اللون يعرف باسم «مغرة البزموت» "Bismuth Ochre"، وهو يتكون عند إحراق البزموت في

الهواء أو عند تسخين نترات البزموت أو كربونات البزموت عند درجة حرارة عالية .



ويذوب ثالث أكسيد البزموت في الأحماض، وليست له أية خواص حمضية، وهو يختلف في ذلك عن الأكاسيد المقابلة لكل من الزرنيخ والانتيمون .

ويتكون هيدروكسيد البزموت $\text{Bi}(\text{OH})_3$ على هيئة راسب أبيض عند معاملة أحد أملاح البزموت بالنشادر أو بهيدروكسيد الصوديوم .

مركباته مع الهلوجينات:

يتكون أحادي كلوريد البزموت BiCl عند اتحاد البزموت مباشرة مع غاز الكلور، ولكنه سريعاً ما ينحل إلى البزموت وثالث كلوريد البزموت .



ويمكن تحضير ثالث كلوريد البزموت بالتفاعل المباشر بين غاز الكلور والبزموت، وهو يتكون على هيئة سائل أصفر اللون تتسامى منه عند تسخينه بعض البلورات التي تنصهر عند ٢٣٢°س . ويتحول ثالث كلوريد البزموت عند معاملته بالماء إلى أوكسي كلوريد البزموت .



وهذا التفاعل تفاعل انعكاسي، فيذوب الأوكسي كلوريد في حمض الهيدروكلوريك ويطرسب مرة أخرى بإضافة الماء . ويتفاعل ثالث كلوريد البزموت مع غاز الكلور مكوناً رابع كلوريد البزموت .



مركباته مع الكبريت:

يتكون أحادي كبريتيد البزموت Bi_2S_3 عند إمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول قلوي من طرطرات البزموت والبولتاسيوم، وهي مركب يشبه مقيء السطوط في حالة الانتيمون (طرطرات الانتيمون والبولتاسيوم)، وذلك في وجود كلوريد القصديروز .

ويوجد ثلاث الكبريتيد Bi_2S_3 طبيعياً على هيئة البزموتيت، ويمكن تحضيره بالتفاعل المباشر بين البزموت والكبريت، أو بفعل غاز كلوريد الهيدروجين في محلول كلوريد

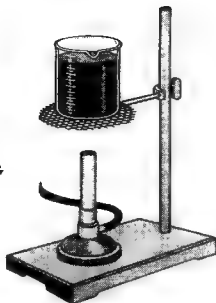
البزموت، وهو يترسب على هيئة راسب أسود - بني، وهو يذوب في الأحماض، ولكنه لا يذوب في القلويات.

استخدامات البزموت:

يستخدم البزموت في صنع السبائك (الأشابات) التي تتميز بانخفاض درجات انصهارها، ومثال ذلك «سبيكة روز» "Rose Alloy"، وهي تتكون من ٥٠٪ من البزموت، و ٢٥٪ من كل من الرصاص والقصدير، وتنصهر عند ٩٤°س، و«سبيكة وود» "Wood Alloy"، وهي تتكون من ٥٠٪ من البزموت، و ٢٥٪ من الرصاص، و ١٢,٥٪ من كل من القصدير والكاديوم، وتنصهر عند ٧١°س. وتستخدم هذه السبائك في عمليات التسخين في المعامل عندما يتطلب الأمر التسخين لدرجة حرارة عالية، كما تستخدم في نظام الرشاشات الآلي المضاد للحرائق في المعامل وفي كثير من المؤسسات.



الباب الخامس عشر عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري الكربون والسليكون



الكربون (C) Carbon

يوجد الكربون بنسبة صغيرة في قشرة الأرض على هيئة كل من الفحم والبتترول، كما يوجد بنسبة ضئيلة في حالته النقية على هيئة الماس والجرافيت، بالإضافة إلى وجوده على هيئة مركبات الكربونات كما في الحجر الجيري (كربونات الكالسيوم) CaCO_3 ، وفي الدولوميت (كربونات الكالسيوم والمغنسيوم) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ، وفي كربونات الحديد FeCO_3 ، وكربونات الزنك ZnCO_3 ، وكربونات الرصاص PbCO_3 وغيرها.

كذلك يوجد الكربون على هيئة ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي للأرض بنسبة ٠.٣ ٪ (ثلاثة أجزاء في كل عشرة آلاف جزء من الهواء)، كما يوجد في أجسام الكائنات الحية على هيئة مركبات كبيرة الجزيئات يتحد فيها الكربون بالهيدروجين والأكسجين مثل الكربوهيدرات والدهون، ويضاف إليها النتروجين في جزيئات البروتينات، بالإضافة إلى أن عنصر الكربون يمثل العنصر الأساسي في كثير من المركبات العضوية الأخرى مثل الفيتامينات والهرمونات والقلويات وغيرها.

ويوجد ثاني أكسيد الكربون ذائبًا في مياه البحار بنسبة تفوق نسبة وجوده في الهواء، كما تحتوي مياه البحار على كثير من أملاح البيكربونات.

الخواص الفيزيائية للكربون:

الكربون لا فلز أسود اللون عدده الذري ٦ ووزنه الذري ١٢,٠١١، ويوجد الكربون على ثلاث صور تأصلية وهي الفحم النباتي، والجرافيت والألماس.

الفحم النباتي Charcoal:

يحضر الفحم النباتي إما بالاحتراق الجزئي للخشب، وإما بالتقطير الإتلافي له بمعزل عن الهواء. والفحم النباتي يتكون أساساً من الكربون وبعض المركبات الأخرى مثل الكحول الميثيلي والأسيتون وحمض الخليك، وعند احتراق الفحم النباتي لا تتخلف منه إلا نسبة ضئيلة من الرماد لا تزيد على ١٪ من وزنه، وهو يتميز بخلوه من الكبريت.

والفحم النباتي مادة مسامية سوداء اللون، وهو يطفو فوق سطح الماء؛ لأن كثافته لا تزيد على ٢٥,٠ جم/سم^٣، وله القدرة على امتصاص الغازات، وخاصة بعد تنشيطه بالتسخين، كما أنه يستخدم في إزالة الألوان من المحاليل كما في عمليات تنقية السكر، وفي غيرها من العمليات الصناعية.

ويشتعل الفحم النباتي في الهواء عند تسخينه إلى ٤٠٠°س على نقيض الجرافيت الذي لا يشتعل إلا عند تسخينه إلى ٧٠٠°س، والألماس الذي لا يشتعل إلا عند ٨٠٠°س. ويتأكسد الفحم النباتي عند معالته ببعض العوامل المؤكسدة مثل حمض التريك مكوناً حمضاً عضوياً يعرف باسم حمض مليتيك "Mellitic acid" مما يدل على وجود حلقات سداسية في تركيب الفحم النباتي.

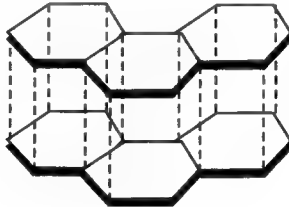
وهناك أنواع أخرى من الفحم تتكون كذلك أساساً من الكربون مثل الفحم الحجري الناتج من تفحم البقايا النباتية بتأثير الضغط ودرجة الحرارة العالية عند طمرها في باطن الأرض، ويتكون الفحم الحجري بنسبة ٧٥ - ٨٥٪ من الكربون، وعند تسخينه بمعزل عن الهواء يفقد كثيراً من المواد المتطايرة، ويتحول إلى فحم الكوك الذي يحتوي على نحو ٩٠٪ من الكربون وعلى قليل جداً من المواد المتطايرة وبعض المواد المعدنية التي تظهر عند حرقه على هيئة رماد. ويستخدم فحم الكوك وقوداً في اختزال الأكاسيد كما في تحضير الحديد من أكاسيده في الفرن العالي. وهناك أيضاً ما يعرف باسم الفحم الحيواني أو فحم العظام وهو يحضر بتسخين العظام الخالية من الدهون بمعزل عن الهواء، ويمتاز بقدرته على امتصاص الغازات والألوان من المحاليل. كذلك يوجد الكربون في صورة السنجاع الذي يحضر بإشعال بعض المواد العضوية مثل الهيدروكربونات أو القار في حيز محدود من الهواء، ويتكون السنجاع على السطوح الباردة على هيئة دقائق عالية النقاوة من الكربون، وهو يستعمل في تحضير الطلاء الأسود ومواد الطباعة وغيرها.

الجرافيت Graphite:

يوجد الجرافيت على هيئة رواسب في بعض البلدان كما في إنجلترا وأمريكا وسيلان ومدغشقر، وهو مادة ناعمة الملمس لها لمعان خافت، ويمكن الحصول على الجرافيت ببلورة الكربون من حديد الصلب، أو بتسخين الأنثراسيت في فرن كهربائي مع بعض الرمل، ويتكون في هذه الحالة كبريد السليكون الذي ينحل بالحرارة العالية إلى السليكون والجرافيت.



ويتبخّر الجرافيت دون أن ينصهر عند درجة حرارة القوس الكهربائي، وهو يحترق في الهواء ببطء ملحوظ إذا سخن إلى ٧٠٠°س، ويتحول إلى غاز ثاني أكسيد الكربون، ويقاوم فعل غاز الكلور إلى حد كبير، وقد استخدم الجرافيت في صنع أقلام الرصاص؛ ونظراً لنعومة ملمسه فقد استخدم مزلقاً في كثير من الآلات والمحاور. والسبب في نعومة ملمس الجرافيت أن بلوراته تتكون من طبقات من الحلقات السداسية، ولا ترتبط هذه الطبقات إلا بقوى التجاذب الثانوية، وبذلك يمكن أن يتزلق بعضها على بعض مما يعطي الجرافيت قدراً كبيراً من نعومة الملمس.



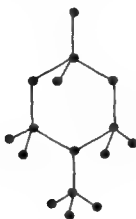
شكل (١٥ - ١)

طبقات الحلقات السداسية في الجرافيت التي يسهل انزلاق بعضها فوق بعض

الألماس Diamond:

يوجد الألماس في بعض الصخور النارية؛ وبصفة أساسية في جنوب أفريقيا، وهو صورة متبلورة من صور الكربون. وقد تبين من دراسات الأشعة السينية أن ذرات

الكربون في الألماس لها تركيب هرمي رباعي الأوجه "Tetrahedron" مثلها في ذلك مثل ذرات الكربون في المركبات العضوية الأليفاتية. ويتميز الألماس بصلادته العالية، فلا يمكن خدشه بأي بلورة من بلورات المواد الأخرى، وقد أدت هذه الخاصية إلى استخدامه في صنع المجوهرات والحلي، فأوجه بلوراته تحتفظ بشكلها دائماً وتعكس الضوء بشكل واضح.



الشكل (١٥ - ٢)

التركيب الهرمي الرباعي الأوجه لبلورات الألماس

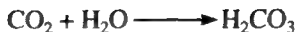
وبلورات الألماس عالية الكثافة إذ تصل كثافتها إلى ٣,٥ بالمقارنة بكثافة الجرافيت التي تصل إلى ٢,٥ جم/سم^٣، كما أن تعامل انكسار بلورات الماس ٢,٤٢، وهذا هو السبب في تلالها عند وقوع الضوء على سطوحها.

الخواص الكيميائية للكربون:

الاتحاد بالأكسجين:

يشتعل الكربون في الهواء مكوناً نوعين من الأكاسيد هما: أول أكسيد الكربون CO، وثاني أكسيد الكربون CO₂، وغاز ثاني أكسيد الكربون غاز لا لون له، وهو أثقل من الهواء، ويتحول إلى سائل عند درجة الحرارة الحرجة ٣١°س، وتحت الضغط الحرج ٧٧ جو، ويتحول إلى مادة صلبة تشبه الجليد عند -٧٩°س، وتحت الضغط الجوي المعتاد. ويعرف ثاني أكسيد الكربون الصلب باسم «جليد ثاني أكسيد الكربون» "Carbon dioxide ice"، ويباع في الأسواق تحت اسم "Cardice"، ويستعمل في التبريد إلى درجات حرارة تقل عن درجة الصفر، ويتحول جليد ثاني أكسيد الكربون إلى غاز مباشرة عند رفع درجة حرارته تحت الضغط الجوي المعتاد.

ويذوب ثاني أكسيد الكربون في الماء عند درجات الحرارة العادية مكوناً محلولاً حمضي التأثير بسبب تكون قدر ما من حمض الكربونيك.



وحمض الكربونيك حمض غير ثابت، ويعرف عن طريق أملاحه مثل الكربونات والبيكربونات فقط، ولذلك يمكن طرده من الماء بالتسخين. وتزداد كمية الغاز الذائب في الماء بزيادة الضغط، ولذلك يستعمل غاز ثاني أكسيد الكربون في صنع المياه الغازية.

وغاز ثاني أكسيد الكربون غاز ثابت فهو لا يتفكك إلى أول أكسيد الكربون والأكسجين إلا عند درجات الحرارة العالية جداً، ومثال ذلك أنه لا يتفكك إلا بنسبة ٢٪ فقط عند ٢٠٠٠°م، ولذلك فهو يستخدم في إطفاء الحرائق وتملأ به أسطوانات معدة لهذا الغرض.

ويمكن اختزال ثاني أكسيد الكربون إلى أول أكسيد الكربون بواسطة الكربون عند درجات حرارة عالية.



وهو يتحد مع الأكاسيد القاعدية مكوناً كربونات.



ويمكن تكوين البيكربونات بالاتحاد المباشر بين الهيدروكسيدات وبين الغاز.



بيكربونات البوتاسيوم

كذلك يتحد بالنشادر مكوناً كربامات.



كربامات الأمونيوم

وتفقد كربامات الأمونيوم جزيئاً من الماء عند تسخينها مكونة اليوريا التي تستخدم في تسميد التربة الزراعية.

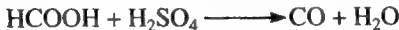


اليوريا

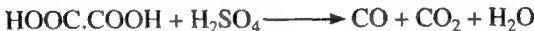
ويتكون أول أكسيد الكربون عند اختزال ثاني أكسيد الكربون بالكربون عند درجة حرارة عالية، كما يتكون عند اختزال بعض الأكاسيد بواسطة الكربون مثل أكسيد الزنك.



ويمكن تحضير أول أكسيد الكربون بفعل حمض الكبريتيك في بعض الأحماض العضوية مثل حمض الفورميك أو حمض الأكرالي.



حمض فورميك



ويحضّر أول أكسيد الكربون أيضاً بإمرار تيار من بخار الماء على الفحم المسخن إلى درجة ١٠٠٠°س، ويتكون في هذه الحالة خليط من غاز الهيدروجين وغاز أول أكسيد الكربون.



ويعرف هذا الخليط باسم غاز الماء "Water gas"، كما يعرف باسم غاز التخليق؛ لأنه يستخدم في تحضير بعض المركبات العضوية مثل الكحول الميثيلي وغيرها.

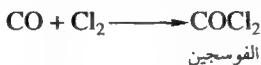
وغاز أول أكسيد الكربون غاز لا لون له، ويتحول بالتبريد إلى سائل يغلي عند ١٩٠٠°س، ويتحول إلى مادة جامدة تشبه الثلج عند ٢٠٠°س، وهو شحيح الذوبان في الماء، وهو يذوب في الماء بنسبة صغيرة لا تزيد على ٣ ٪ بالحجم عند ٨°س.

وغاز أول أكسيد الكربون شديد السمية، وهو يسبب صداعاً شديداً إذا بلغت نسبته في الهواء نحو ١ : ٤٠٠٠٠٠، وعندما تصل نسبته في الهواء إلى ١ : ١٠٠٠؛ فهو يسبب الإغماء ثم الوفاة، أما إذا بلغت نسبته ١ ٪؛ فهو يسبب الوفاة في الحال لأنه يتحد بهيموجلوبين الدم مكوناً مركباً جامداً أحمر اللون.

ويسهل أكسدة أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون، وهو يشتعل بلهب أزرق مميز، ولذلك فهو يستخدم أحياناً كعامل اختزال لتزغ الأكسجين من بعض أكاسيد الفلزات مثل أكسيد النحاس.



وهو يتحد بالكلور في وجود ضوء الشمس مكونًا كلوريد الكربونيل الذي يعرف كذلك باسم الفوسجين .



ويتحد أول أكسيد الكربون مع جبر الصودا مكونًا فورمات الصوديوم

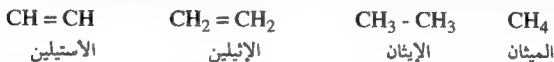


كما يتحد مع بعض الفلزات مكونًا مركبات تعرف باسم الكربونيلات "Carbonyls" مثل كربونيل النيكل .



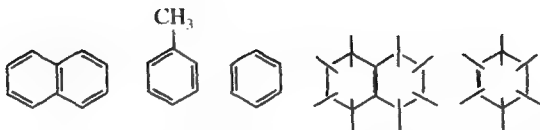
ويسهل امتصاص أول أكسيد الكربون بمحلول كلوريد النحاسوز النشاردي الذي يمكنه امتصاص نحو ٢٠ حجمًا من الغاز عند درجات الحرارة العادية ، ويعتقد أنه يتكون في هذه الحالة مركب $[\text{Cu}_2 \text{Cl}_2 \text{CO}]$.

الاتحاد بالهيدروجين : يتحد الكربون بالهيدروجين مكونًا مجموعة من الهيدروكربونات بعضها يتكون من سلاسل مستقيمة من ذرات الكربون ، وبعضها الآخر يتكون من سلاسل متفرعة أو من حلقات . وبعض هذه الهيدروكربونات مشبع مثل الميثان والإيثان ، وبعضها يتكون من جزيئات غير مشبعة مثل الإيثيلين والأسيتيلين .



والأفراد الأولى من هذه الهيدروكربونات غازات في درجات الحرارة العادية ، والأفراد العليا منها سوائل أو مواد جامدة وهي توجد طبيعيًا في زيت البترول ويستعمل كثير منها كوقود في المنازل مثل البروبان $\text{C}_3 \text{H}_8$ ، والبيوتان $\text{C}_4 \text{H}_{10}$ (البوتاجاز) ، وفي تسيير السيارات والشاحنات مثل الجازولين كما يتكون الغاز الطبيعي المستخدم في إدارة محطات القوى وفي المنازل من الميثان وبدأ استخدامه حاليًا في تسيير وسائل النقل .

وتكون ذرات الكربون مع الهيدروجين مركبات حلقية بعضها مشبع مثل الهكسان الحلقي أو الديكالين ، وبعضها تحتوي جزيئاته على نواة البنزين وتعرف هذه المركبات الأخيرة باسم المركبات الأروماتية مثل البنزين والطورلين والنفتالين .



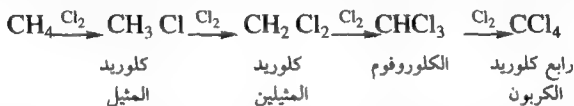
النفتالين الطولوين البنزين الديكاليين الهكسان الحلقي

وتستخدم بعض هذه المركبات في صنع كثير من المواد الهامة مثل الأدوية والاصباغ والمنظفات الصناعية وغيرها .

وتوجد أغلب الهيدروكربونات طبيعياً في زيت البترول كما أن كثيراً منها يحضر بطرق خاصة من الغازات البترولية المشبعة وغير المشبعة . ويمكن أيضاً الحصول عليها بالتفاعل المباشر بين الكربون والهيدروجين عند درجات الحرارة العالية .

الاتحاد بالهالوجينات :

لا يتفاعل الكربون مباشرة مع غاز الكلور ولذلك تحضر المركبات الهالوجينية للكربون بتفاعل بعض الهيدروكربونات مع غاز الكلور ، ومن أمثلة ذلك تفاعل الكلور مع الميثان لتكوين بعض المركبات الهامة مثل رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم .



ورابع كلوريد الكربون يتكون عند استخدام زيادة من غاز الكلور ، وهو سائل لا لون له ذو رائحة مستساغة ويغلي عند ٧٧° س ، وهو لا يقبل الاشتعال؛ ولذلك يستخدم في إطفاء بعض أنواع الحرائق .

أما الكلوروفورم فهو سائل لا لون له ذو رائحة (إثيرة مستساغة) ويغلي عند ٦١° س، وقد استعمل في التخدير في أثناء العمليات الجراحية .

الاتحاد بالكبريت :

يتحد الكربون بالكبريت مباشرة في الفرن الكهربائي مكوناً ثاني كبريتيد الكربون .



وثاني كبريتيد الكربون سائل لا لون له ذو رائحة كريهة ، يغلي عند ٤٦° س وهو شديد السمية وسريع الاشتعال ، ومع ذلك فهو يستخدم وسطاً لإذابة كثير من المواد مثل الكبريت والفوسفور والمطاط ، وبعض المواد العضوية الأخرى مثل الدهون .

ويحضر أول كبريتيد الكربون CS في جهاز تحضير الأوزون ، وهناك بعض مركبات الكربون الأخرى مع الكبريت مثل أوكسي كبريتيد الكربون COS ، ورابع كلوريد الثيو كربونيل CSCI₄ الذي يحضر بإمرار غاز الكلور في ثاني كبريتيد الكربون عند ٢٠°س في وجود آثار من اليود كعامل مساعد .



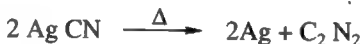
ورابع كلوريد الثيونيل يفصل بالتقطير البخاري على هيئة سائل له رائحة نفاذة وغير مستساغة ويغلي عند ١٤٩°س .

كذلك يعرف مركب الثيوفوسجين CSCI₂ وهو يحضر بتأثير خامس كلوريد الفوسفور على ثاني كبريتيد الكربون في أنبوبة مغلقة عند ١٠٠°س .



وهو سائل أحمر اللون يغلي عند ٧٥,٥°س وله رائحة غير مستساغة وهو شديد السمية ويتحلل ببطء في وجود الماء .

الاتحاد بالتروجين : أهم مركبات الكربون والتروجين هي السيانيدات مثل سيانيد الصوديوم NaCN ، وهي تعد أملاحاً لحمض الهيدروسيانيك HCN ، ويتحد الكربون بالتروجين أيضاً لتكوين غاز السيانوجين C₂N₂ ، وهو يحضر بتسخين سيانيدات بعض الفلزات الثقيلة مثل سيانيد الفضة إلى درجة الاحمرار ، فينفصل فلز الفضة ويتكون السيانوجين .



والسيانوجين غاز لا لون له ، يتحول إلى سائل عند -٢١°س ، وهو شديد السمية . أما حمض الهيدروسيانيك فيحضر بإمرار النشادر على الفحم المسخن إلى ١٠٠°س .



كما يمكن تحضيره بفعل الأحماض في السيانيدات



وحمض الهيدروسيانيك سائل لا لون له يغلي عند ٢٦°س ، ويتحول إلى مادة صلبة عند -١٥°س ، وهو شديد السمية .

ويكون الكربون أيضاً مع النتروجين مركبات تعرف باسم السيانات "Cyanates" ومن أمثلتها سيانات البوتاسيوم التي تتكون عند تفاعل سيانيد البوتاسيوم مع أكسيد الرصاص.



وهي تعد من أملاح حمض السيانيك "Cyanic Acid" HCNO كذلك تعرف الثيوسيانات مثل ثيوسيانات البوتاسيوم التي تتكون بتفاعل الكبريت مع سيانيد البوتاسيوم.



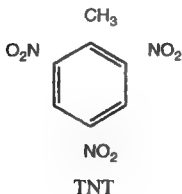
ثيوسيانات البوتاسيوم

وتعد البروتينات من أهم مركبات الكربون مع النتروجين، وهي أحد المكونات الرئيسية في جسم الكائن الحي، وتتميز بجزيئاتها الكبيرة، التي تنتج باتحاد الأحماض الأمينية معاً، وتتميز جزيئاتها بوجود الرابطة الببتيدية



الرابطة الببتيدية

وهناك أيضاً مركبات أخرى تتكون جزيئاتها من الكربون والنتروجين وبعض هذه المركبات مواد شديدة الانفجار مثل النتروجلسرين أو ثلاثي نيتروبولين المعروف باسم «ت.ن.ت» "TNT".



النتروجلسرين

السليكون (Si) Silicon

السليكون عنصراً فلزي عدده الذري ١٤ ووزنه الذري ٢٨,٠٨٦ . ويشغل السليكون موضعاً هاماً في كيمياء المركبات غير العضوية والمعدنية يماثل الدور الذي يلعبه الكربون بالنسبة لكيمياء المركبات العضوية في مملكتي النبات والحيوان ، فهو يعد من أكثر العناصر انتشاراً في قشرة الأرض .

ويختلف السليكون عن الكربون لأن الكربون يكون عدداً كبيراً من الهيدريدات التي تعرف باسم الهيدروكربونات كما في زيت البترول ، أما السليكون فلا يكون هيدريدات لها أهمية خاصة . وأهم مركبات السليكون هو أكسيد السليكون المعروف باسم السليكا SiO_2 ، الذي ينتشر وجوده في قشرة الأرض على هيئة الرمل وعلى هيئة عروق الكوارتز ، كما يوجد متحداً ببعض العناصر الأخرى مثل الصوديوم والبوتاسيوم والالومنيوم والمغنسيوم والزنك على هيئة سليكات تشترك في تكوين بعض الصخور والمعادن ، مثل الجرانيت ، والفلسبار والمايكا والطلق .

ويدخل السليكون في صنع بعض أنواع الصلب ، وفي صنع الترانزستورات والخلايا الفوتوفلطية والشمسية وغيرها ، كما تعد مركبات السليكات مركبات رئيسية في صنع الزجاج والاسمنت .

تحضير السليكون :

يحضر السليكون بعدة طرق، أهمها اختزال ثاني أكسيد السليكون بواسطة فلز المغنسيوم أو الألومنيوم .



كذلك يمكن تحضيره بإمرار أبخرة رابع كلوريد السليكون على فلز الصوديوم



وعادة ما يكون السليكون الناتج من هذه العمليات على هيئة مسحوق لا بلوري بني اللون ، ولكن يمكن الحصول على السليكون على هيئة فلز بلوري ، ببلورة هذا المسحوق من مصهور الفضة .

ويمكن الحصول على السليكون الفلزي أيضاً باختزال ثاني أكسيد السليكون بواسطة الكربون .



الخواص الفيزيائية للسليكون :

يوضع السليكون ضمن مجموعة اللافلزات بسبب الخاصية الحمضية لأكسيده ، ومع ذلك فهو يشبه الفلزات في كثير من خواصه ، فالسليكون المتبلور له بريق فلزي مثل الحديد ، كما أنه يوصل التيار الكهربائي إلى حد ما ، بالإضافة إلى أنه يكون مركبات تصلدية مع بعض الفلزات مثل الفضة والألومنيوم ، ويمكن إعادة فصله منها على هيئة بلورات .

الخواص الكيميائية للسليكون :

١ - التفاعل مع الفلزات :

يكون السليكون إصابات مع بعض الفلزات مثل الحديد والكالسيوم وغيرها ، وتعرف هذه المركبات التصلدية باسم "Silicides" « السيليسيدات » وأهمها الفروسليكون ويتكون باتحاد السليكون مع الحديد لتكوين سيليسيد الحديد FeSi . وينصهر هذا المركب عند ١٤٤٣°س ، ويستخدم في صنع الصلب المقاوم للأحماض . ويتحد السليكون أيضاً بالكالسيوم مكوناً سيليسيد الكالسيوم CaSi₂ كما يتحد أيضاً مع بعض اللافلزات مثل الكربون ، مكوناً سيليسيد الكربون ، وهو يحضر باختزال ثاني أكسيد السليكون بالكربون في الفرن الكهربائي .



ويستخدم سيليسيد الكربون في عمليات الصنفة باسم «كربورندوم» "Carborundum".

٢ - التفاعل مع الهيدروجين :

يتكون هيدريد السليكون عند تفاعل السليكون مع الهيدروجين .



وهذا التفاعل انعكاسي حيث ينحل الهيدريد الناتج إلى مكوناته الأصلية بالحرارة ولذلك لا يتكون الهيدريد إلا بنسبة قليلة جداً .

وأفضل طريقة لتحضير هذا الهيدريد ، الذي يعرف أيضاً باسم السيليكوميثان هي أن يتفاعل سيليسيد المغنسيوم مع حمض الهيدروكلوريك .



والسيليكوميثان غاز لا لون له سريع الاشتعال ، ويتحول إلى سائل عند تبريده إلى درجة الصفر وتحت ضغط ١٠٠ جو . ويغلي هذا السائل عند -١١٦°س تحت الضغط الجوي المعتاد .

٣- التفاعل مع الهالوجينات :

يتكون رابع فلوريد السليكون بتفاعل حمض الهيدروفلوريك مع السليكا أو مع السليكات .



وهذا التفاعل انعكاسي ، ولهذا تضاف مادة ماصة للماء مثل حمض الكبريتيك لمنع التفاعل العكسي .

ويمكن تكوين رابع فلوريد السليكون بتفاعل السليكون مباشرة مع غاز الفلور .



ورابع فلوريد السليكون غاز له رائحة نفاذة وهو غير قابل للاشتعال ، ويتحول إلى مادة جامدة تنصهر عند ٧٧°س تحت ضغط ٢ جو متحولة إلى سائل يغلي عند ٧٥°س تحت الضغط، ولكنه يتحول من الحالة الجامدة إلى غاز مباشرة (أي يتسامى) تحت الضغط الجوي المعتاد ، وهو يشبه في ذلك ثاني أكسيد الكربون .

ويتفاعل رابع فلوريد السليكون مع الماء مكوناً حمض السيليسوفلوريك H_2SiF_6 .

ويتكون رابع كلوريد السليكون بتفاعل السليكون مباشرة مع غاز الكلور .



ويتكون أيضاً في هذا التفاعل عدة مركبات متناظرة هي Si_2Cl_6 ، Si_3Cl_8 ، $\text{Si}_4\text{Cl}_{10}$ ، وهي تمثل مجموعة متناظرة حيث يمثل الفرق بين كل منها بمجموعة SiCl_2 ، وتشبه بذلك المجموعة المتناظرة في حالة عنصر الكربون والتي يصل الفرق بين أفرادها إلى CH_2 .

ورابع كلوريد السليكون سائل لا لون له يغلي عند ٥٨°س ويتجمد عند ٨٩°س ، وهو ينحل بالماء إلى حمض السيليك .



حمض السيليك

ويتكون السليكو كلوروفورم SiHCl_3 عندما يتفاعل السليكون مع غاز كلوريد الهيدروجين بدلاً من غاز الكلور .



وهو سائل يغلي عند ٣٣°س ويتجمد عند ١٣٤°س .

ويحضر رابع بروميد السيليكون $SiBr_4$ بطريقة مشابهة لطريقة تحضير الكلوريد ، وهو سائل لا لون له يدخن في الهواء ، ويغلي عند $152,8^\circ$ س .

أما رابع يوديد السيليكون SiI_4 فيحضر بإمرار بخار اليود على السيليكون المسخن للدرجة الاحمرار .

التفاعل مع الأكسجين :

يحترق السيليكون في الهواء مكوناً ثاني أكسيد السيليكون (السليكا) SiO_2 ، وهذا الأكسيد ثابت ولا يذوب في الماء ولا يتأثر بالأحماض . وتوجد السليكا في الطبيعة على عدة صور هي :

أ- السليكا اللابلورية :

ويمكن الحصول عليها بصهر الصورة المتبلورة ، وهي تظهر على هيئة كتل تشبه الزجاج في مظهرها .

ب- السليكا البلورية :

وأهمها الكوارتز وهي صورة ثابتة في درجات الحرارة العالية ولكنها تتحول عند 870° س إلى نوع بلوري آخر يسمى التريديميت وتصل كثافة الكوارتز إلى $2,65$ جم/سم³ .

وهناك صورة متبلورة أخرى تعرف باسم الكريستوبالايت، وهي صورة ثابتة بين درجة حرارة 1470° س وبين درجة حرارة انصهارها عند 1710° س وكثافتها $2,3$ جم/سم³ .

ولا يذوب ثاني أكسيد السيليكون في الماء ولا في الأحماض ولكنه يذوب في القلويات مكوناً السيليكات .

حمض السيليسيك والسيليكات :

يعد ثاني أكسيد السيليكون SiO_2 أنهريدا لحمض السيليسيك وهو لا يذوب في الماء ولكنه يعطي السيليكات عند صهره مع الأكاسيد القلوية .



ويمكن تحضير السيليكات أيضاً بتفاعل السيليكون مع القلويات



ويلاحظ أن غاز الهيدروجين يتصاعد في هذا التفاعل .

وتعد أملاح السيليكات من أملاح حمض السيليسيك $SiO_2 \times H_2 O$ ولا يوجد هذا الحمض في صورة متبلورة، ولكنه يوجد على هيئة هلام يحتوي على كميات متغيرة من الماء . ويمكن تحضير حمض السيليسيك بتفاعل الأحماض مثل حمض الهيدروكلوريك مع سيليكات الصوديوم .



ويمكن فصل حمض السليسيك الناتج عن كلوريد الصوديوم بطريقة الفصل الغشائي أو الدليزة .

وتذوب سليكات الفلزات القلوية في الماء ، ولكن يصعب الحصول عليها على هيئة بلورات من محاليلها ، ومثال ذلك سليكات البوتاسيوم $\text{K}_2 \text{SiO}_3$ لا يمكن بلورتها من محاليلها حتى بالتبريد البطيء . أما سليكات الصوديوم $\text{Na}_2 \text{SiO}_3$ فيمكن الحصول عليها على هيئة بلورات بتبريد محاليلها تبريداً بطيئاً ، ولكنها تتحول إلى مادة زجاجية بالتبريد السريع .

وتوجد بعض السليكات الأخرى مثل سليكات الكالسيوم CaSiO_3 ، وسليكات الباريوم BaSiO_3 على هيئة بلورات ، في حين أن بعض السليكات الأخرى ، مثل سليكات الرصاص PbSiO_3 توجد على هيئة مادة زجاجية فقط .

وهناك أيضاً بعض السليكات المزدوجة مثل سليكات الكالسيوم والالومنيوم $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$ وهي مادة متبلورة وسليكات الصوديوم والالومنيوم $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ وهي مادة زجاجية وتعرف باسم مركبات الفلسبار "Felspar" . وأهم مركبات السليكات هي الطلق وهو سليكات المغنسيوم القاعدية $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_2$. والإسبتوس والبرميوتيت والزيوليت .

البرميوتيت والزيوليت Permutit & Zeolite

البرميوتيت هو سليكات الصوديوم والالومنيوم وهو يحضر صناعياً بصهر الكوارتز والطفل وكربونات الصوديوم ، ثم تفتت الكتلة الزجاجية الناتجة . كذلك يمكن تحضيره بإضافة سليكات الصوديوم إلى محلول ألومينات الصوديوم ، والصيغة العامة للبرميوتيت هي $\text{Na}_2 \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot n \text{SiO}_2 \times \text{H}_2 \text{O}$ ،

وهناك أنواع من سليكات الالومنيوم الطبيعية مثل سليكات البوتاسيوم والالومنيوم (الليوسايت) $\text{K AlSi}_2 \text{O}_6$ ، وسليكات الصوديوم والالومنيوم (أنالسايت) $\text{Na Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2 \text{O}$ ، وهي تعرف باسم مركبات الزيوليت .

وتستخدم مركبات الزيوليت (والبرميوتيت وهو نوع من الزيوليت الصناعي) في عمليات إعذاب أو تحلية المياه ، فهي تزيل أيونات الكالسيوم والمغنسيوم من الماء الملح مكونة سليكات الكالسيوم والالومنيوم . ويمكن إعادة استخدامها بعد غسلها بمحلول كلوريد الصوديوم ثم بالماء .

الزجاج :

الزجاج عبارة عن خليط من السليكات ، وقد يحتوي أيضاً على بعض الفوسفات أو البورات . ويصنع الزجاج بصهر السليكا مع بعض الأكاسيد القاعدية مثل أكاسيد الكالسيوم أو الباريوم ، أو الرصاص أو الزنك ، أو الألومنيوم أو الصوديوم والبوتاسيوم . ويمكن إضافة بعض الفوسفات أو البورات ، وكذلك أكاسيد الكوبالت أو الكروم أو النحاس وغيرها لتلوين الزجاج .

ويترتب على ذلك أن المركبات الرئيسية التي يتكون منها الزجاج هي سليكات أو ميتاسليكات الصوديوم ، وميتا سليكات الكالسيوم ، Ca SiO_3 ، وثنائي سليكات الباريوم $\text{Ba Si}_2 \text{O}_5$ ، وميتاسليكات الرصاص Pb SiO_3 وبعض السليكات المزدوجة مثل $\text{Na}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5$ ، Ba SiO_3 ، $2\text{Na}_2 \text{SiO}_3$ ، 3Ca SiO_3 .

وعند تبريد كتلة الزجاج المنصهرة تزداد لزوجتها بشكل كبير ، وبذلك لا تسنح الفرصة للجزيئات كي تترتب بانتظام على شكل بلورات ، بل يبقى ترتيب هذه الجزيئات عشوائياً كما في حالة السوائل ، ولذلك يوصف الزجاج بأنه سائل فوق مبرد "Supercooled Solution".

وهذا الترتيب العشوائي لجزيئات الزجاج يجعله شفافاً ولاع السطح وسهل التشكل بالحرارة ، ويزيد من قدرته على إذابة الأكاسيد الملونة .

ويصنع الزجاج العادي بصهر الرمل (السليكا) والجير و كربونات الصوديوم معاً عند نحو ١٥٠٠ س ، ويعرف هذا النوع من الزجاج باسم زجاج الصودا ، وهو رديء المقاومة للحرارة ، وتصنع منه بعض الزجاجات وزجاج النوافذ وغيرها .

وعند إضافة نسبة من أكسيد البورون في أثناء عملية الصهر يتكون نوع من الزجاج يعرف باسم زجاج البوروسليكات ، ومن أمثله زجاج « يينا » وزجاج « بايركس » وهذا النوع من الزجاج يقلل معامل تمدده بالحرارة ؛ ولذلك تصنع منه أدوات المعامل وبعض أواني الطهو وبعض المصابيح الكهربائية وغيرها .

أما إذا أضيف أكسيد الرصاص في أثناء عملية الصهر فإنه ينتج نوع من الزجاج يعرف باسم الزجاج البلوري أو الكريستال ، وقد تصل فيه نسبة الرصاص إلى ٦٠ ٪ . ويحل فيه البوتاسيوم محل الصوديوم ، وهو يتميز بنشر الضوء وعكس الألوان ويزداد تلالؤ هذا النوع من الزجاج إذا أضيف إليه قليل من أكسيد الباريوم في أثناء صنعه .

وهناك أيضاً نوع من الزجاج يعرف باسم زجاج السليكا وهو يحتوي على نسبة عالية من السليكا ، وله معامل تمدد بالحرارة ضئيل جداً ؛ ولذلك لا يتأثر بالتغير في درجة الحرارة ، وهو شفاف بالنسبة للأشعة فوق البنفسجية وتصنع منه بعض الأجهزة البصرية .

وهناك أنواع أخرى من الزجاج يدخل في تركيبها أكاسيد التيتانيوم وأكاسيد الزركونيوم ، ويعرف باسم الزجاج السيراميكي وهو زجاج شديد الصلابة ، ويمكن قطعه وتشغيله مثل الصلب ، وهو يفوق البورسلين في صلابته ، وتصنع منه بعض مرايا المراصد وبعض الأسنان الصناعية وغيرها .

البورسلين :

يصنع البورسلين أو الصيني من الكاولين ، وهو عبارة عن سليكات الألومنيوم المهدرة $Al_2 Si_2 O_7 \cdot 2H_2 O$ ، وهو طفل أبيض اللون وخال من أكاسيد الحديد .

وتتم عملية الصنع بطحن الطفل مع الكوارتز وقدر كاف من الجير في وجود الماء في طاحونة خاصة تعرف بطاحونة الكرات ، وبعد التخلص من الماء الزائد تصب العجينة الناتجة في قوالب على شكل الأدوات المطلوب صنعها ، ثم تجفف في الهواء وتحرق بعد ذلك عند درجة حرارة عالية تصل إلى نحو ١٣٠٠ س .

ويتم تزجيج الأدوات بعد أن تبرد بتغطية سطحها بطبقة رقيقة من خليط من الطفل والفلسبار وبعض البورات ، ويعاد حرقها عند ١٠٠٠ س تقريباً . ويمكن رسم بعض الأشكال الزخرفية على سطح الأدوات قبل تزجيجها باستخدام بعض الأكاسيد الملونة ثم تحرق .

وتصنع الأدوات الفخارية العادية باستخدام أنواع من الطفل أقل نقاوة وتنصهر عند درجات حرارة أقل من طفل الصيني ، وهي تزجج بدهان سطحها بإحدى مركبات الرصاص لتكوين طبقة لامعة من سليكات الرصاص ، أو بإلقاء الملح في فرن الصهر لتكوين طبقة لامعة من سليكات الصوديوم والألمنيوم .

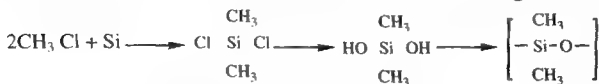
وتصنع البوارق والطوب الحراري الذي يقاوم الحرارة عند نحو ١٥٠٠ س بطريقة مماثلة، ولكن الطفل المستخدم تكون به نسبة عالية من السليكا والألمينا وخالياً من أكاسيد المغنسيوم والكالسيوم والحديد والصوديوم والبوتاسيوم .

الأسمنت :

يحضر الأسمنت من روبة تتكون من خليط من الطفل والحجر الجيري في وجود الماء ، ويحرق هذا الخليط في فرن دوار على هيئة أنبوبة طويلة مائلة ، ويخرج الناتج على هيئة كرات صغيرة تعرف باسم « كلنكر » "Clinker" الذي يبرد بعد ذلك بواسطة الهواء ويطحن . ويحتوي الأسمنت على نسبة عالية من سليكات وألومينات الكالسيوم ، ويعتقد أن سليكات ثلاثي الكالسيوم $3Ca O \cdot SiO_2$ هي أهم مركبات الأسمنت . وعند خلط الأسمنت بالماء يتحول إلى مادة صلبة خلال عدة ساعات ، وتزيد صلابتها بمرور الوقت .

السليكونات :

يكون السليكون بعض المركبات العضوية التي تتصل فيها ذرة الكربون بذرة السليكون مباشرة ، ومن أمثلة هذه المركبات بعض بوليمرات السليكونات التي تحضر بالتفاعل المباشر بين مسحوق السليكون وكلوريد الميثيل ، ثم يحلل ثنائي كلوريد السليكون الناتج بالماء ويحول إلى البوليمر المطلوب .



ثنائي ميثيل كلوريد السليكون

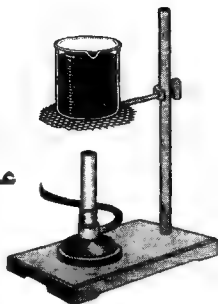
بوليمر السليكون

وهناك ثلاثة أنواع من السليكونات منها سوائل تتكون جزيئاتها من سلاسل مستقيمة ، ومنها راتينجات شبكية التركيب .

وتستعمل بعض هذه السليكونات في عمليات الصقل والتشحيم وهي تتميز بمقاومتها للحرارة والماء ، كما تحضر منها مواد مطاطية ذات مرونة عالية تقاوم القطع والتمزق .

الباب السادس عشر

عناصر المجموعة الثالثة الرئيسية في الجدول الدوري



تكون عناصر المجموعة ١٣ في الجدول الدوري من العناصر التالية:
البورون (B) والألومنيوم (Al) والجاليوم (Ga) والأنديوم (In) والثاليوم (Tl).

ويوضح الجدول التالي (١٦-١) الترتيب الإلكتروني لذرات هذه العناصر:

جدول (١٦ - ١)

العنصر	Z	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P	4d	4f	5S	5P	5d	6S	6P
B	5	2	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al	13	2	2	6	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1	-	-	-	-	-	-	-
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	-	2	1	-	-	-
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	1

وأهم عناصر هذه المجموعة هو البورون والألومنيوم ، وتتميز ذرات عناصر هذه المجموعة بوجود إلكترونات في أوربتال (S) والكسترون واحد في أوربتال (P) الخارجي، وبذلك تصبح هذه العناصر ثلاثية التكافؤ .
ويمكن تلخيص الخواص الفيزيائية لعناصر هذه المجموعة في الجدول التالي (١٦-٢):

جدول (١٦ - ٢)

Tl	In	Ga	Al	B	الخواص الفيزيائية
٣٠٤	١٥٥	٣٠	٦٥٩	٢٣٠٠	درجة الانصهار (°س)
١٤٥٧	٢١٠٠	٢٠٧٠	٢٥٠٠	٢٥٥٠	درجة الغليان (°س)
١٥٥	١٥٠	١٢٥	١٢٥	٨٠	نصف قطر الذرة (pm)
٩٥	٨١	٦٢	٥٢	--	نصف قطر الأيون M^{3+} (pm)
					طاقة التأين (KJ/ mol)
٥٨٩	٥٦٠	٥٧٩	٥٧٩	٨٠١	الأول
١٩٥٩	١٨١٤	١٩٦٨	١٨١٤	٢٤٢٢	الثاني
٢٨٦٦	٢٦٩٢	٢٩٥٣	٢٧٤٠	٣٦٥٧	الثالث

ويلاحظ من الجدول السابق صغر حجم ذرة البورون (B) ، ويفسر هذا اختلاف خواص البورون عن بقية عناصر هذه المجموعة ، ومثال ذلك أن البورون يتصف بخواص فلزية، على حين أن العناصر الأخرى تتصف بخواصها اللافلزية .

كذلك يلاحظ أن نصف قطر الذرة في هذه المجموعة من الألومنيوم إلى الثاليوم ، لا يزداد بصورة منتظمة أو كبيرة ، ويرجع ذلك إلى التركيب الإلكتروني لهذه الذرات ، وليس لهذه العناصر أية قابلية لتكوين أيونات بسيطة .

وأهم حالة أكسدة لهذه العناصر ٣ كما هو واضح من ترتيب اللاإلكترونات في الغلاف الخارجي لذراتها، ويتضح من قيم طاقة التأين أن أعلاها هي طاقة تأين البورون الثالثة (٣٦٥٧ KJ/ mol) ، مما يفسر صعوبة وجود البورون في حالة أكسدة ثلاثية .

وأغلب مركبات البورون مركبات تساهمية، في حين أن بقية عناصر هذه المجموعة يمكن أن تكون روابط تساهمية أو أيونية، يضاف إلى ذلك أن عناصر الجاليوم والأنديوم والثاليوم يمكن أن توجد في حالة أكسدة أحادية ، وتزداد درجة ثبات هذه الحالة كلما انتقلنا في المجموعة من أعلى إلى أسفل في الجدول الدوري ، وبذلك تشبه مركبات عنصر الثاليوم مركبات عناصر المجموعة الأولى أ إلى حد كبير .

وتزداد قلوية أكاسيد عناصر هذه المجموعة كلما انتقلنا من أعلى إلى أسفل في الجدول الدوري ، ولذلك فإن أكاسيد البورون (B_2O_3) تعد أكاسيد حمضية ، وحتى هيدروكسيد البورون ($B(OH)_3$) يكتب على هيئة حمض H_3BO_3 نظراً لخواصه الحمضية .

أما أكاسيد الألومنيوم والجاليوم (Al_2O_3 ، Ga_2O_3) فتعد أكاسيد مترددة الخواص ، ولكن أكسيد الأنديوم (In_2O_3) وأكسيد الثاليوم (Tl_2O_3) فهي أكاسيد قلوية خالصة .

وأحد الخصائص الأخرى التي ينفرد بها عنصر البورون ، أن كلوريد البورون (BCl_3) لا يوجد في صورته البسيطة هذه ولكنه يوجد على هيئة B_2Cl_4 وعادة ما يكتب على الصورة التالية $Cl_2B - BCl_2$.

ونظراً لأهمية كل من البورون والألومنيوم من الناحية الصناعية فإننا سنتناول كلا منهما على حدة لتوضيح هذه الأهمية .

(B) Boron البورون

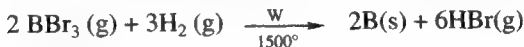
يكون البورون نحو 3×10^{-1} ٪ من القشرة الأرضية، ولكنه لا يوجد في صورة منفردة في الطبيعة. وأهم الخامات التي تحتوي على البورون هي البورات التي تعرف باسم « كيرنايت » Kernite $(Na_2 B_4 O_7 \cdot 4 H_2 O)$.

والبوراكس Borax $(Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2 O)$

والكوليمانيت Colemanite $(Ca_2 B_6 O_{11} \cdot 5H_2 O)$

والبوليكسايت Ulexite $(Na Ca B_5 O_9 \cdot 8H_2 O)$

ويمكن الحصول على البورون المتبلور النقي باختزال بروميد البورون بالهيدروجين في وجود التنجستن الساخن عند 1500° س طبقاً للمعادلة التالية :



والبورون المحضر بهذه الطريقة أسود اللون وله بريق فلزي، ويوجد البورون المتبلور في ثلاث صور مختلفة.

وهناك طريقة أخرى لتحضير البورون الفلزي وذلك بتسخين رباعي فلوروبورات البوتاسيوم مع فلز الصوديوم.



رباعي فلوروبورات البوتاسيوم

والبورون الناتج من هذا التفاعل يكون على هيئة بلورات شديدة اللمعان ولها صلابة تشبه صلابة الألماس.

ومن أهم خواص البورون أنه يتحد مع الكربون مكوناً مركباً يعرف باسم كريد البورون Boron Carbide (CB_4) وهو شديد الصلابة، ويستخدم في تلميع وصقل المواد.

كذلك يتحد البورون مع النتروجين مكوناً نتريد البورون (BN) Boron Nitride وهو يشبه الألماس في مظهره.

ويتحد البورون مع المغنسيوم ليعطي مركباً على شكل سبيكة تعرف باسم بوريد المغنسيوم Magnesium Boride $(Mg_3 B_2)$ وهي تتحد مع الماء بطريقة مماثلة لتفاعل الماء مع العناصر القلوية والقلوية الأرضية مع اختلاف واحد وهو تكوين مركبات أكثر تعقيداً مثل هيدريد البورون (BH_3) أو $(B_2 H_6)$.



ويعرف الهيدريد الناتج ($\text{B}_2 \text{H}_6$) باسم البورين Borane وهو غاز في درجات الحرارة العادية .

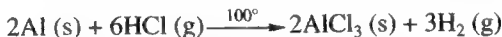
ومن أهم استخدامات البورون استعماله في صناعة أنواع من الزجاج المقاوم للحرارة مثل زجاج « البايروكس » ، وهو يحتوي على نحو ١٢ ٪ من أكسيد البورون B_2O_3 ، ويستخدم البورون في صناعة الأطباق والمعدات المطلية بالمينا Enamel ، كما يستخدم في عمليات اللحام وكعامل مساعد في صناعة البتروكيماويات .

الألومنيوم (Al) Aluminium

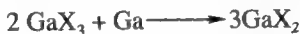
والجاليوم (Ga) Gallium

يتشابه كل من الألومنيوم والجاليوم في خواصهما عندما يكونان في حالة الأكسدة الثلاثية . ولا يوجد الألومنيوم في حالة الأكسدة الأحادية (+١) ، ولكن الجاليوم له مركبات عديدة يكون فيها رقم أكسدته (+١) ، وبخاصة في المذيبات اللامائية ، وفي الحالة الصلبة . ويشبه الجاليوم عند وجوده في حالة الأكسدة الأحادية (+١) كلا من الأنديم والثاليوم .

ويتحد كل من الألومنيوم والجاليوم مع الهالوجينات لتكوين هاليدات ، ولكن هذه الهاليدات تتكون بطريقة أفضل وأبسط عند تفاعل كل من الألومنيوم أو الجاليوم مع غاز كلوريد الهيدروجين أو مع غاز بروميد الهيدروجين .



ويمكن تحضير هاليدات الجاليوم التي يكون فيها الجاليوم أحادي التكافؤ أو ثنائي التكافؤ ، بتسخين هاليدات الجاليوم ثلاثية التكافؤ مع الجاليوم نفسه .



ونظراً لصغر حجم أيون الفلور فإن ثالث فلوريد الألومنيوم (AlF_3) ، وثالث فلوريد الجاليوم (GaF_3) يوجدان في حالتها الصلبة ، وينصهران عند درجات حرارة عالية نسبياً ، ولذلك يصعب إذابتهما في المذيبات ، حتى في المذيبات القطبية .

وبالرغم من ذلك فإن كلا من (AlF_3) ، (GaF_3) ، يكونان أملاحاً من النوع $\text{Na}_3 \text{AlF}_6$ ، $\text{Na}_3 \text{GaF}_6$ وجدير بالذكر أن إحدى الطرق المستخدمة لتحضير الألومنيوم صناعياً وهي الطريقة التي اقترحها العالم شارلز هول عام ١٨٨٦ ، تعتمد على التحليل الكهربائي لمصهور الملح ($\text{Na}_3 \text{AlF}_6$) الذي يعرف باسم «الكرايوليت» ، بين قطبين من الكربون .

ويستخدم الألومنيوم في صنع الكابلات الكهربائية وفي صنع الطائرات ، كما تستخدم بعض سبائكها مع الفلزات الأخرى في كثير من الصناعات العسكرية والمدنية .

الإنديوم (In) Indium والتاليوم (Tl) Thallium

أهم مركبات هذين العنصرين هي الهاليدات أحادية التكافؤ (InX) ، (TlX) حيث تمثل X كلاً من الكلور والبروم واليود. أما بالنسبة للفلور فلا يعرف إلا فلوريد التاليوم فقط (TlF) .

وتقع أهمية هذه الهاليدات في أن لها استخدامات عديدة كما أن خواصها تتغير تبعاً لتغير ظروف الضغط ودرجة الحرارة . فعند الظروف العادية يعمل هاليد التاليوم أحادي التكافؤ (TlX) ، كعازل كهربائي ، ولكنه يتحول إلى موصل للكهرباء عند الضغط العالي ، ولكن توصيله للكهرباء يقل بارتفاع درجة الحرارة .

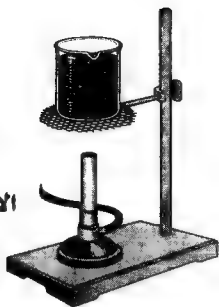
وجدير بالذكر أن ثلاثي يوديد التاليوم (TlI_3) لا يعد فيه التاليوم ثلاثي التكافؤ ، فقد أثبتت الدراسات التي أجريت على هذه المادة أنه يوديد أحادي التكافؤ لأنه يحتوي على أيون ثلاثي اليوديد (I^{3-}) ، وهو أيون أحادي التكافؤ ، ولذلك فإن هذا المركب يتكون في محلول من خليط من (TI^{3+}) و (I^-) حيث يقوم (TI^{3+}) بأكسدة أيون اليوديد (I^-) .

وهناك سلسلة معروفة من هاليدات كل من الجاليوم ، والألنديوم ، والتاليوم تكون فيها أيوناتها ذات تكافؤ $1+$ ، $2+$ وهي تتواجد بعضها مع بعض ، حيث ثبت أن ثنائي كلوريد الجاليوم (GaCl_2) هو في الحقيقة خليط تركيبه كما يلي:



الباب السابع عشر

عناصر المجموعة الرئيسية الأولى والثانية في الجدول الدوري



تسمى عناصر المجموعة الرئيسية الأولى وهي الليثيوم (Li)، والصوديوم (Na)، والبوتاسيوم (K)، والروبيديوم (Rb)، والسيزيوم (Cs) باسم الفلزات القلوية Alkali Metals، وتسمى عناصر المجموعة الرئيسية الثانية باسم الفلزات القلوية الأرضية Alkaline Earth Metals مثل البريليوم (Be)، والمغنسيوم (Mg)، والكالسيوم (Ca)، والسترونشيوم (Sr)، والباريوم (Ba).

الخواص الفيزيائية :

تتصف هذه العناصر بخواصها الفلزية ، فهي موصلة جيدة للحرارة والكهرباء ، كما أن لسطوحها المحضرة حديثاً بريقاً ولمعاناً واضحاً .

كذلك تعطى هذه العناصر في تفاعلاتها الكيميائية كاتيونات لها تركيب إلكتروني مشابه لتركيب الغازات الخاملة التي تليها في نفس الدورة في الجدول الدوري للعناصر، فتعطى عناصر المجموعة الأولى كاتيونات أحادية الشحنة مثل (Li^+) ، (Na^+) ، (K^+) ، (Rb^+) ، (Cs^+) ، على حين تعطى عناصر المجموعة الثانية كاتيونات ثنائية الشحنة $(2+)$ ، مثل (Be^{2+}) ، (Mg^{2+}) ، (Ca^{2+}) ، (Sr^{2+}) ، (Ba^{2+}) .

ويبين جدول (١٧-١) بعض الخواص الفيزيائية لفلزات المجموعة الأولى كما يبين جدول (١٧-٢) بعض الخواص الفيزيائية لفلزات المجموعة الرئيسية الثانية، ويتضح من هذين الجدولين أن نصف قطر الذرة يقل كلما انتقلنا من عناصر المجموعة الأولى إلى الثانية في الدورة الواحدة في الجدول الدوري ، ومثال ذلك أن $Na > Mg$ ، على حين يزداد نصف قطر

جدول (١٧-١) الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الأولى

العناصر					الخواص
^{55}Cs	^{37}Rb	^{19}K	^{11}Na	^3Li	
١٣٢,٩١	٨٥,٤٧	٣٩,١٠	٢٣,٩٩	٦,٩٤	الكتلة الذرية
$6s^1$	$5s^1$	$4s^1$	$3s^1$	$2s^1$	التركيب الإلكتروني الخارجي
٠,٢٦٢	٠,٢٤٤	٠,٢٣١	٠,١٨٦	٠,١٥٢	نصف قطر الذرة
٣٧٦	٤٠٣	٤١٩	٤٩٦	٥٢٠	طاقة التأين (كيلو جول/مول)
١,٨٧	١,٥٣	٠,٨٦٣	٠,٩٧١	٠,٥٣٤	الكثافة (جم/سم ^٣)
٢٨	٣٩	٦٤	٩٨	١٨٦	درجة الانصهار (°س)
٦٩٠	٦٨٨	٧٧٤	٨٨٩	١٣٢٦	درجة الغليان (°س)
أزرق	أرجواني	بنفسجي	أصفر	أحمر	لون الذهب
٨٥٢,١	٧٨٠,٠	٧٦٦,٥	٥٨٩,٦	٦٧٠,٨	الطيف الذري (نانومتر)
٤٥٥,٥	٤٢٠,٢	٤٠٤,٤	٥٨٩,٠	٦١٠,٤	الخطوط الطيفية الواضحة

جدول (١٧-٢) الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية

العناصر					المخواص
56Ba	38Sr	20Ca	12Mg	4Be	
١٣٧, ٣٣	٨٧, ٦٢	٤٠, ٠٨	٢٤, ٣٠	٩, ٠١	الكتلة الذرية
$6s^2$	$5s^2$	$4s^2$	$3s^2$	$2s^2$	التركيب الإلكتروني الخارجي
٠, ٢١٧	٠, ٢١٥	٠, ١٩٧	٠, ١٦٠	٠, ١١١	نصف قطر الذرة
٥٠٣	٥٥٠	٥٩٠	٧٣٨	٩٠٠	طاقة التأين (كيلو جول/مول)
٣, ٥١	٢, ٦٠	١, ٥٥	١, ٧٤	١, ٨٥	الكثافة (جم/سم ^٣)
٧٢٥	٧٧٠	٨٤٥	٦٥٠	١٢٨٣	درجة الانصهار (°س)
١٦٤٠	١٣٨٠	١٤٢٠	١١٢٠	٢٩٧٠	درجة الغليان (°س)
أخضر	قرمزي	أحمر	—	—	لون اللهب

الذرة إذا انتقلنا في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل كما سبق ذكره في باب الجدول الدوري للعناصر .

ونظرًا لأن طاقة تأين الفلز تتناسب تناسبًا عكسيًا مع نصف قطر ذرته فإننا نجد أن طاقة تأين الذرة الكبيرة للفلز أقل منها بالنسبة للذرة الصغيرة ، ويفسر سلوك نصف القطر الذري أفقيا سر ارتفاع كثافة فلزات المجموعة الثانية عن كثافة فلزات المجموعة الأولى ، ومثال ذلك أن كثافة المغنسيوم ١,٧٤ جم/سم^٣ على حين أن كثافة الصوديوم وهو في نفس الدورة في الجدول الدوري تساوي ٠,٩٧١ جم/سم^٣.

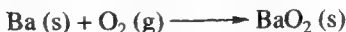
ويؤثر التسخين على مركبات الفلزات القلوية في لهب بزن ، ويعطى لها ألوانًا مميزة؛ لأن ذلك يتسبب في إثارة الإلكترون الخارجي في ذراتها ويدفعه إلى الانتقال إلى مدارات ذات طاقة أكبر ، وعند عودته إلى مستويات طاقة أقل يظهر الفرق في الطاقة بين هذين المستويين في صورة ضوء مرئي . ويحدث نفس الشيء بالنسبة لعناصر الفلزات القلوية الأرضية ومركباتها ، وبين جدول (١٧-١) و جدول (١٧-٢) اللون المميز لمركبات هذه الفلزات في اللهب .

الخواص الكيميائية :

يوضح جدول (١٧-٣) الخواص الكيميائية لفلزات المجموعة الأولى والثانية . ومن المعروف أن أغلب فلزات هاتين المجموعتين شديدة النشاط الكيميائي ؛ ولهذا السبب فهي تحفظ عادة في أوساط غير مائية مثل الكيروسين لتجنب مخاطر اتحادها المباشر بأكسجين الجو أو ببخار الماء . ويعد كل من البريليوم والمغنسيوم أقل هذه العناصر نشاطًا ، كما يعد البريليوم أقلها فلزية ؛ ولذلك فهو أقلها تفاعلاً مع الماء أو مع الأكسجين أو اللافلزات .

مثال : اكتب المعادلات المتزنة التي توضح التفاعلات التالية :

- أ - الصوديوم والهيدروجين ب - الباريوم والأكسجين
ج - الليثيوم مع الماء د - الليثيوم مع التروجين
الحل :



جدول (١٧-٣)

تفاعلات الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية

الفلز *	المادة المتفاعلة	الناتج
المجموعة الأولى		
كل الفلزات	الهيدروجين	MH
كل الفلزات	الهالوجينات	MX
الليثيوم Li	النيتروجين	M ₃ N
كل الفلزات	الكبريت	M ₂ S
الليثيوم Li	الأكسجين	M ₂ O
الصوديوم Na	الأكسجين	M ₂ O ₂
Cs , Rb , K	الأكسجين	MO ₂
كل الفلزات	الماء	M ⁺ OH ⁻ , H ₂
المجموعة الثانية		
Ba , Sr , Ca	الهيدروجين	MH ₂
كل الفلزات	الهالوجينات	MX ₂
Ba , Sr , Ca , Mg	النيتروجين	M ₃ N ₂
Ba , Sr , Ca , Mg	الكبريت	MS
Ba , Sr , Ca , Mg, Be	الأكسجين	MO
Ba	الأكسجين	MO ₂
Ba , Sr , Ca	الماء	M ⁺ OH ⁻ , H ₂
Mg	الماء	MO , H ₂

* M = الفلز

تفاعلات فلزات المجموعة الأولى والثانية مع الهيدروجين :

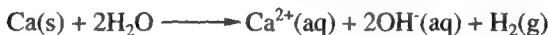
تتكون الهيدريدات عند تفاعل الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية مع الهيدروجين مثل $(Na^+ H^-)$ ، وأغلب هذه الهيدريدات مواد صلبة بيضاء اللون ويطلق عليها أحياناً اسم هيدريدات ملحية "Saline hydrides" لتشابهها الشديد بالملح $NaCl$ رغم اختلافها عنه في تفاعلاتها ، وعلى سبيل المثال يتفاعل هيدريد الصوديوم، وهيدريد الكالسيوم مع الماء مع انطلاق غاز الهيدروجين



وتعد هيدريدات الفلزات مصدراً لإنتاج غاز الهيدروجين حيث إن تفاعل الفلزات السابقة مع الماء يكون شديداً، وقد يشتعل فيه غاز الهيدروجين الناتج طبقاً للمعادلة التالية :



والسبب في اشتعال غاز الهيدروجين هو أن تفاعل الفلز مع الماء يصحبه انطلاق قدر كبير من الحرارة يؤدي إلى هذا الاشتعال . وينطبق ذلك أيضاً على تفاعل فلزات المجموعة الثانية ، خاصة Ba ، Sr ، Ca .



وفي الوقت الذي لا يتفاعل فيه البريليوم مع الماء؛ نجد أن المغنسيوم يتفاعل مع الماء الساخن ببطء شديد، ولكنه يتفاعل مع تجار الماء مكوناً الأكسيد.



ويلاحظ أن غاز الهيدروجين الناتج في هذا التفاعل يشتعل أيضاً ، وقد اكتشف ذلك بطريق الصدفة، حيث لوحظ أن إطفاء حريق المغنسيوم بالماء زادها اشتعالاً؛ ولذلك يجب إطفاء حريق المغنسيوم بالرمل الجاف .

مثال: احسب حجم غاز الهيدروجين الناتج عند $20^\circ C$ وس ضغط ٧٥ مم زئبق عند تفاعل الماء مع كل من :

أ - جرام واحد من فلز الكالسيوم.

ب - جرام واحد من هيدريد الكالسيوم.

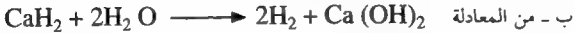


∴ عدد مولات الهيدروجين =

$$= 1 \text{ حجم كالسيوم} \times \text{واحد مول كالسيوم} \times \frac{\text{واحد مول هيدروجين}}{\text{واحد مول كالسيوم}} = \frac{40}{293 \times 0.821 \times 0.25} = 0.609 \text{ لتر}$$

$$= 0.25 \text{ مول}$$

$$\text{وحجم الهيدروجين} = \frac{293 \times 0.821 \times 0.25}{760 / 750} = 0.609 \text{ لتر}$$



يتضح أن واحد مول من الكالسيوم يعطي ٢ مول من الهيدروجين

∴ عدد مولات الهيدروجين الناتجة من واحد جرام كالسيوم

$$= \frac{\text{واحد مول } \text{CaH}_2 \times 2 \text{ مول هيدروجين}}{42.10 \text{ g}} = 0.475 \text{ مول}$$

$$\text{واحد مول } \text{CaH}_2$$

$$\text{∴ حجم غاز الهيدروجين} = \frac{293 \times 0.821 \times 0.475}{760 / 750} = 1.16 \text{ لتر}$$

$$760 / 750$$

ويلاحظ أن حجم غاز الهيدروجين الناتج من تفاعل جرام من هيدريد الكالسيوم يساوي ضعف حجم الهيدروجين الناتج من تفاعل جرام كالسيوم مع الماء تقريباً .

تفاعلات فلزات المجموعة الأولى والثانية مع الأكسجين :

يتبين من جدول (١٧ - ٣) أن هناك عدة احتمالات عند تفاعل فلز من المجموعة الرئيسية الأولى أو الثانية ، مع الأكسجين ، فقد يتكون أكسيداً عادياً أو يتكون فوق أكسيد أو أكسيداً فائضاً (سوبر أكسيد) .

الأكاسيد :

إذا اعتبرنا (M) ممثلة لذرة الفلز ، نجد أن أكاسيد فلزات المجموعة الأولى هي (M_2O) لتعطي $(\text{O}^{2-}, 2\text{M}^+)$ على حين تمثل أكاسيد فلزات المجموعة الثانية بالرمز (MO) لتعطي $(\text{O}^{2-}, \text{M}^{2+})$.

ويعد فلز الليثيوم هو الفلز الوحيد في المجموعة الأولى الذي يكون أكسيداً عادياً بكميات جيدة عند اتحاده بالأكسجين على حين أن بقية أكاسيد هذه المجموعة مثل Cs_2O ، Rb_2O ، K_2O ، Na_2O يجب تحضيرها بأسلوب آخر غير الاتحاد المباشر بالأكسجين . أما فلزات المجموعة الثانية فهي تتحد مع الأكسجين مباشرة لتعطي أكاسيدها العادية مثل SrO ، CaO ، ويلاحظ أن كلا من أكسيد البريليوم BeO ،

وأكسيد المغنسيوم MgO يحتاج تحضيرهما إلى تسخين الفلز بشدة مع الأكسجين، ويتفاعل البريليوم مع الأكسجين بشدة، وقد يشتعل عند وجود بخار الماء في الجو المحيط بالتفاعل، وعادة ما يتكون منه خليط من الأكسيد العادي BaO وفوق الأكسيد BaO₂.

فوق الأكاسيد Peroxides:

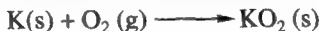
تحتوي هذه المركبات على أيون فوق الأكسيد (O_2^{2-})، وأهمها فوق أكسيد الصوديوم Na₂O₂، وفوق أكسيد الباريوم (BaO₂)، وهي تتفاعل بشدة مع الماء مكونة فوق أكسيد الهيدروجين.



ويستخدم كل من فوق أكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الباريوم تجارياً لقصر الألوان.

الأكاسيد الفائقة Superoxides:

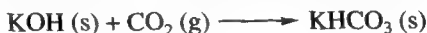
تحتوي هذه المركبات على أيون الأكسيد الفائق (O_2^-) وأهم هذه المركبات سوپر أكسيد البوتاسيوم (أكسيد البوتاسيوم الفائق) (KO₂) الذي يتكون نتيجة للتفاعل التالي:



ويحدث هذا التفاعل برش الفلز مع الهواء على هيئة رذاذ، ويتفاعل هذا الأكسيد الفائق مع الماء (مع بخار الماء) مكوناً هيدروكسيد البوتاسيوم والأكسجين.



وتستخدم هذه التفاعلات في التخلص من أي زيادة من ثاني أكسيد الكربون في الجو حيث يتفاعل هذا الغاز مع هيدروكسيد البوتاسيوم مكوناً يكربونات البوتاسيوم.



مثال:

أ - اكتب مركبات: (i) هديد الاسترونشيوم.

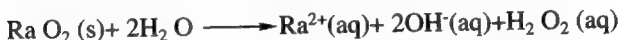
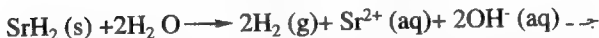
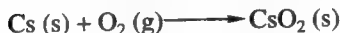
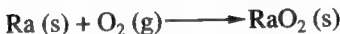
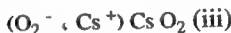
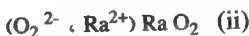
(ii) فوق أكسيد الراديوم.

(iii) سوپر أكسيد السيزيوم.

ب - اكتب معادلات تكوين هذه المركبات .

ج - اكتب المعادلات التي توضح تفاعل الماء مع كل من هيدريد الاسترونشوم وفوق أكسيد الراديوم وتفاعل بخار الماء مع سوبر أكسيد السيزيوم .

الحل :



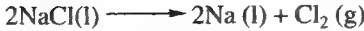
تحضير فلز الصوديوم .

نظراً للنشاط الكيميائي الزائد لفلزات المجموعات الرئيسية الأولى والثانية فإن تحضير هذه الفلزات يمثل كثيراً من الصعوبات، وعادة ما يتم تحضيرها بالتحليل الكهربائي لبعض مركباتها، حيث تستخدم الطاقة الكهربائية لأحداث تفاعل كيميائي. ويحضر فلز الصوديوم بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم ، وغالباً ما يضاف إليه قليل من كلوريد الكالسيوم لتقليل درجة حرارة انصهار الملح .

وتتكون الخلية المستخدمة في التحليل الكهربائي من قطبين: أحدهما من الحديد والآخر من الكربون ، وتستخدم بطارية لتزويد الخلية بالتيار المستمر . ويحدث اختزال لأيونات الصوديوم عند الكاثود وهو من الحديد ، ويتحول بذلك إلى فلز الصوديوم ، على حين تتأكسد أيونات الكلوريد عند الأنود، وهو من الكربون ، وتتحول إلى غاز الكلور ، ويمكن تمثيل هذه التفاعلات التي تحدث كما يلي :



ويصبح التفاعل الكلي للمخلية كما يلي :



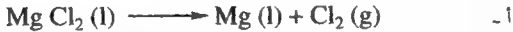
وتعمل هذه الخلية عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً (نحو ٦٠٠° س) للمحافظة على كلوريد الصوديوم في حالته المنصهرة .

مثال: يحضر فلز المغنسيوم من ماء البحر الذي يصل تركيزه فيه إلى نحو ٠,٠٥٢ مول/لتر ، ويترسب على هيئة هيدروكسيد المغنسيوم Mg(OH)_2 بمعاملة ماء البحر بمحلول هيدروكسيد الكالسيوم ، ثم يعالج الراسب بحمض الهيدروكلوريك لتحويله إلى كلوريد مغنسيوم . ويحضر فلز المغنسيوم بعد ذلك بالتحليل الكهربائي لمصهور كلوريد المغنسيوم بطريقة مشابهة لتحضير فلز الصوديوم .

أ - اكتب المعادلة المتزنة التي توضح التحليل الكهربائي لكلوريد المغنسيوم .

ب - احسب حجم ماء البحر اللازم كي يعطي بعد التحليل الكهربائي لكلوريد المغنسيوم واحد كيلو جرام من فلز المغنسيوم .

الحل:



$$\text{ب - حجم ماء البحر} \quad 1000 \text{ جم Mg} \times \frac{\text{مول Mg}}{24.3 \text{ gMg}} \times \frac{1 \text{ لتر ماء بحر}}{0.052 \text{ مول Mg}} =$$

$$= 791 \text{ لتر}$$

بعض المركبات الهامة لفلزات المجموعة الرئيسية الأولى والثانية :

تعتبر مركبات فلزات المجموعة الأولى والثانية من أهم المركبات المستخدمة في معامل الكيمياء ، كما تلعب بعض مركبات الصوديوم والكالسيوم دوراً هاماً في عديد من العمليات الصناعية ، وأهم هذه المركبات ما يلي :

مركبات الصوديوم :

كلوريد الصوديوم: NaCl يحصل عليه بتبخير ماء البحر أو من بعض رواسب الملح . وملح الطعام المحضر بهذه الطريقة غالباً ما يحتوي على بعض الشوائب مثل كلوريد المغنسيوم وكلوريد الكالسيوم ، وكلاهما موجودان في ملح الطعام العادي .

وكثيراً ما يضاف نحو ٠,٠١ ٪ من يوديد البوتاسيوم لمُح الطعام للمساعدة على تقليل فرصة الإصابة بالعمى الناتجة عن نقص اليود في الطعام .

هيدروكسيد الصوديوم : NaOH يعد مركب هيدروكسيد الصوديوم من أكثر المواد الكيميائية استخداماً في كثير من الصناعات مثل صناعة الصابون ، وصناعة الورق والنسيج ، وصناعة الألومنيوم ، كما يستخدم في عمليات التحليل بالمعامل . ويسبب هيدروكسيد الصوديوم تآكل الجلد والملابس ؛ ولهذا يسمى أحياناً بالصودا الكاوية "Caustic Soda" ، وهو يتفاعل بسهولة مع ثاني أكسيد الكربون الموجود بالجو مكوناً كربونات الصوديوم والماء .



كربونات الصوديوم : $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ تسمى كربونات الصوديوم اللامائية باسم رماد الصودا "Soda Ash" لأنها كانت تنتج مع الرماد المتخلف من طريقة تصنيعها فيما مضى ، وأهم مركبات الكربونات المحتوية على ماء التبلور هي $\text{Na}_2 \text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2 \text{O}$. وتعرف باسم صودا الغسيل . ويستخدم رماد الصودا في صناعة الزجاج وصناعة الورق والصابون وغيرها ، كما تستخدم صودا الغسيل بدلاً من الفوسفات في صنع المنظفات الصناعية للتقليل من أثر الفوسفات الملوث للمجاري المائية الطبيعية وللبيئة .

وتستخدم بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 وهي تعرف أحياناً باسم صودا الخبز "Baking Soda" ، وقد تستخدم في علاج الحموضة أو عسر الهضم حيث تتفاعل مع الحمض مع انطلاق ثاني أكسيد الكربون .



وتعد كاتيونات فلزات المجموعة الأولى والثانية ذات أهمية خاصة في غذاء الإنسان ، ولذلك تعتبر الكاتيونات الأربعة (Na^+) ، (K^+) ، (Mg^{2+}) ، (Ca^{2+}) من الضروريات في غذاء الكائن الحي . كذلك وجد أن القليل من مركبات الليثيوم له أهمية خاصة في علاج الاضطرابات النفسية والعقلية ، ولكن يجب الحذر من أخذ كميات كبيرة من أملاح البريليوم بسبب تأثيرها الضار على الرئتين .



٩٩ / ٥٩٨٤	رقم الإيداع
977- 10 -1246-0	I. S. B. N الترقيم الدولي



أ. د مصطفى محمود عمارة

- ✧ دكتوراه في الكيمياء الفيزيائية من جامعة ماريلاندا أمريكا ١٩٧٠.
- ✧ أستاذ بكلية العلوم - بنين. جامعة الأزهر منذ عام ١٩٨١.
- ✧ أستاذ زائر بجامعة الملك عبد العزيز بجدة المملكة العربية السعودية ١٩٧٨ - ١٩٨٢ : ١٩٨٧ - ١٩٩٢م.
- ✧ أستاذ زائر بجامعة أوكلاهوما في الفترة ١٩٧٣ - ١٩٧٥.
- ✧ ويجامعة ميتشجان ١٩٧٧؛ ثم بجامعة أوكلاهوما ثانية صيف ١٩٨٧ بالولايات المتحدة الأمريكية.
- ✧ مجال التخصص: الدراسات الديناميكية والديناميكا الحرارية للتفاعلات السريعة في المحاليل. دراسات لعمليات التآكل في الأحماض، الاتحاد الأيوني وعمليات المسيلة في المحاليل.
- ✧ أشرف على ثلاثين رسالة ماجستير ودكتوراه.
- ✧ له أربع مؤلفات في مجال الكيمياء الفيزيائية والبيئة والاعامة، وله أكثر من مائة بحث منشور في مجالات علمية محلية وعالمية متخصصة.



أ. د أحمد مدحت إسلام

- ✧ دكتوراه في الكيمياء العضوية من جامعة جلاسجو عام ١٩٥٤.
- ✧ عمل وكلاء لكلية هندسة الأزهر من ١٩٦٨ - ١٩٧٠.
- ✧ عميدا لكلية علوم الأزهر من ١٩٧٠ - ١٩٧٦ ورئيسا لقسم الكيمياء بها حتى ١٩٨٥، وما زال أستاذا متفرغا بها.
- ✧ قام بنشر أكثر من ١٠٠ بحث في المجالات الصالصة المتخصصة.
- ✧ أشرف على ٢٠٠ رسالة ماجستير ودكتوراه.
- ✧ عضو الجمعية الكيميائية المصرية.
- ✧ عضو الجمعية الكيميائية بلندن.
- ✧ عضو مجمع اللغة العربية.
- ✧ عضو الأكاديمية المصرية للعلوم.
- ✧ عضو مجلس العلوم الأساسية بأكاديمية البحث العلمي والتكنولوجيا.
- ✧ عضو المجمع العلمي المصري.
- ✧ عضو للجنة الدائمة لترقية الأساتذة.

هذا الكتاب

يشتمل الكتاب على عرض مستفيض للنظرية الذرية وتسلسلها التاريخي وصولاً إلى الجدول الدوري ودوره في تقسيم العناصر الكيميائية المختلفة والترتيب الذري لها والنظريات المختلفة التي تهتم بهذه الدراسة. ولقد روعي تقديم كل ما هو جديد وحديث في مجال الكيمياء العامة وغير العضوية. وكذلك استعرض الكتاب دراسة تفصيلية لعناصر كل مجموعة من المجموعات الرئيسية في الجدول الدوري الحديث من الأولى حتى الثامنة، وذلك بأسلوب علمي شيق وسهل يفيد الطالب كمادة علمية، مع ذكر أي تطبيق حينما يوجد مجال لذلك. كما خصص باب لدراسة الأحماض والقلويات والنظريات العديدة التي تعالجها وأي تطبيقات عليها.

وقد تم تخصيص جزء واف من الكتاب لاستعراض المشاركات من حيث كيفية تسمياتها وتقسيماتها وخواصها وتطبيقاتها العديدة لما لهذا المجال من أهمية واسعة ومعروفة في أفرع الكيمياء المختلفة. والكتاب يتضمن العديد من الأمثلة المحلولة لشرح القوانين المختلفة في كل باب على حدة. واللغة التي تمت بها كتابة الأبواب سهلة وبسيطة تساعد الطالب في الكليات العملية المختلفة (علوم - تربية - زراعة - إحصائي - أسنان وصيدلة) على تفهم المادة العلمية للكيمياء العامة وغير العضوية.

تطلب جميع منشوراتنا من وكيلنا الوحيد بالكويت دار الكتاب الحديث